Année 1968

N° d'ordre : D.I. 218

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Rémy MOYSES

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

ÉTUDE DE L'ACTIVATION PAR L'OZONE DE L'AMIDON. APPLICATION AU GREFFAGE.

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. MAILLARD — Président

R. WEY, R.A. SCHUTZ — Examinateurs

Année 1968

N° d'ordre : D.I. 218

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Rémy MOYSES

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

ÉTUDE DE L'ACTIVATION PAR L'OZONE DE L'AMIDON. APPLICATION AU GREFFAGE.

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. MAILLARD — Président

R. WEY, R.A. SCHUTZ — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H.VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P. L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON,

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale

./.

J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physiq
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie

./.

G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H.WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D.FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R.MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie organique
J.AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.....	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.CAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
F.GAUTHIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
Mr.LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DEHAND	Chimie minérale
Cl.GODBILLON	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences Associés :

V.AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G.SAINT-PE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552706_0004

A mes Parents

A ma Femme

A ma Fille

A mon Fils

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Richard Adrien SCHUTZ

En hommage respectueux

TABLE DES MATIERES

Pages

I. INTRODUCTION 1

II. GENERALITES 3

1. L'amidon 3

1.1. Etat naturel et composition 3

1.2. Oxydation de l'amidon 4

2. Obtention des copolymères greffés de l'amidon 6

2.1. Les procédés chimiques 7

2.2. Les méthodes physiques 10

2.3. Les procédés mecaniques 11

3. Principe de notre étude 11

III. CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'OZONISATION ET METHODES D'ETUDE DES OXYAMIDONS 13

1. Technique de l'ozonisation 13

1.1. Ozoniseur 13

1.2. Montage 13

1.3. Conditions opératoires 14

1.4. Marche de l'opération 15

1.5. Dosage de l'ozone 15

2. Analyse fonctionnelle des produits d'oxydation 16

2.1. Fonctions carboxyles 17

2.2. Fonctions carbonyles 20

2.3. Fonctions peroxydes 21

2.4. Hydrolyse de l'amidon 22

2.5. Produits de dégradation solubles 23

IV. RESULTATS DE L'OZONISATION 25

1. Influence de la durée d'ozonisation 25

1.1. Oxyamidon 26

1.2. Filtrat 33

1.3. Conclusions 34

./.

TABLE DES MATIERES (suite)

Pages

2.Influence de l'eau sur l'ozonisation de l'amidon 35
2.1. Définitions 35
2.2. Etudes antérieures 36
2.3. Principe de notre étude 36
2.4. Allure générale de l'oxydation 37
2.5. Résultats 38
2.6. Explication théorique de l'allure générale de l'oxydation 41
2.7. Intérêt de l'ozonisation dans la zone de gonflement.. 45
2.8. Examen microscopique de l'amidon ozonisé 45
3. Caractérisation rhéologique des amidons ozonisés 45
3.1. Introduction 45
3.2. Résultats 47
3.3. Conclusions 48
4. Décomposition des peroxydes 49
4.1. La température 49
4.2. Influence de la concentration en eau 50
4.3. Influence du DP 52
4.4. Conclusion 53
5. Conclusions générales sur l'ozonisation 53

V. GREFFAGE SUR L'AMIDON 54

1.Conditions expérimentales 54
1.1. Purification des produits 54
1.2. Technique du greffage 55
1.3. Elimination de l'homopolymère 55
2.Poids moléculaire des greffons et de l'homopolymère 56
2.1. Poids moléculaire du polystyrène 57
2.2. Poids moléculaire du polyméthacrylate de méthyle 57
3.Greffage du polystyrène 57
3.1. Durée de greffage 58
3.2. Influence de la température de greffage 61
3.3. Influence de l'eau au cours du greffage 64

./.

TABLE DES MATIERES

Pages

I. INTRODUCTION 1

II. GENERALITES 3

1. L'amidon 3

1.1. Etat naturel et composition 3

1.2. Oxydation de l'amidon 4

2. Obtention des copolymères greffés de l'amidon 6

2.1. Les procédés chimiques 7

2.2. Les méthodes physiques 10

2.3. Les procédés mécaniques 11

3. Principe de notre étude 11

III. CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'OZONISATION ET METHODES D'ETUDE DES OXYAMIDONS 13

1. Technique de l'ozonisation 13

1.1. Ozoniseur 13

1.2. Montage 13

1.3. Conditions opératoires 14

1.4. Marche de l'opération 15

1.5. Dosage de l'ozone 15

2. Analyse fonctionnelle des produits d'oxydation 16

2.1. Fonctions carboxyles 17

2.2. Fonctions carbonyles 20

2.3. Fonctions peroxydes 21

2.4. Hydrolyse de l'amidon 22

2.5. Produits de dégradation solubles 23

IV. RESULTATS DE L'OZONISATION 25

1. Influence de la durée d'ozonisation 25

1.1. Oxyamidon 26

1.2. Filtrat 33

1.3. Conclusions 34

./.

Le présent travail a été effectué de 1966 à 1968 au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Textile de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur R.A.SCHUTZ.

Je ne saurais en exposer les résultats sans exprimer à mon Maître ma profonde gratitude pour la constante attention qu'il m'a témoignée, les précieux conseils qu'il m'a prodigués et la confiance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel de la Société UGINE KUHLMANN ; j'adresse mes remerciements les plus sincères à la Direction Générale et en particulier à Messieurs LONG, DE LACHEISSERIE, ROUBEIX et CASTRO.

Je remercie très sincèrement le Service de Chimie Macromoléculaire Textile pour l'intérêt manifesté lors de discussions stimulantes. Je tiens à exprimer mon amicale reconnaissance à mon collègue, Monsieur NEDONCHELLE, pour la réalisation des clichés au microscope.

Mes remerciements s'adressent aussi au Laboratoire Central de Recherches de la Société UGINE KUHLMANN et notamment à Messieurs SOULAT et ANDRE qui ont bien voulu réaliser quelques chromatogrammes en technique dite de "Gel Permeation Chromatography" (G.P.C.) avec certains de nos produits.

Que Messieurs les Professeurs MAILLARD, WEY et SCHUTZ, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en examinant ce travail.

o

o o

o

I. INTRODUCTION

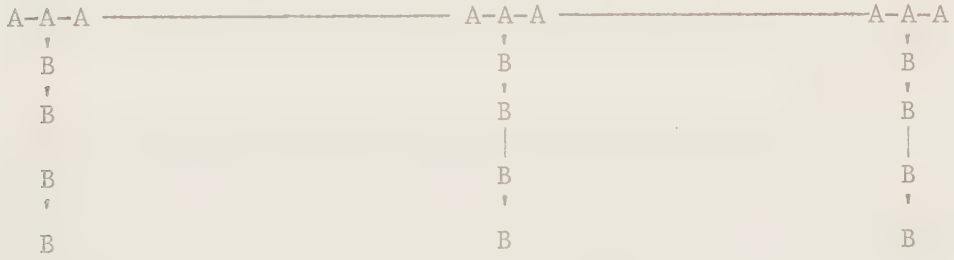
C'est une idée déjà ancienne de chercher à créer un produit nouveau à à propriétés intermédiaires ou combinées à partir de deux produits macromoléculaires différents, intimement liés.

On a appelé ces produits des "copolymères". A l'heure actuelle, ce sont les substances faisant l'objet de nombreuses recherches en chimie macromoléculaire, à cause des possibilités si variées de leurs combinaisons.

Pourtant les travaux concernant les copolymères obtenus à partir de certaines substances macromoléculaires naturelles telles que l'amidon et de polymères de synthèse sont encore rares.

On distingue d'une part les copolymères à longues séquences ou copolymères blocs qui se présentent sous forme de macromolécules linéaires dans lesqu[illegible] séquences de nature différente sont réunies par les extrémités, d'autre part, les [illegible] qui sont des macromolécules ra[illegible]s dans lesquelles les séquences de type identique constituent les ramifications portées par un tronc commun de structure différente.

Schématiquement, un copolymère greffé peut être représenté par :



Le support macromoléculaire étant formé par l'ensemble des unités A et les greffons sont formés par la polymérisation du monomère B.

Le tronc commun peut être constitué soit par un polymère d'origine synthétique, soit par un polymère d'origine naturelle.

Parmi les polymères naturels, la cellulose fut le premier à susciter l'intérêt des chercheurs dans le but de modifier et d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres de cellulose.Dès 1943, USHAKOV (1) mentionne la possibilité de copolymériser l'ester vinylique de la cellulose avec des esters maléiques.Depuis, de nombreux travaux ont été effectués sur les copolymères greffés de la cellulose et des résultats particulièrement intéressants tant sur le plan théorique que sur le plan pratique ont été obtenus.

Les copolymères greffés de l'amidon n'ont été étudiés que depuis relativement peu de temps.En [illegible], la première tentative de greffage de polyacrylonitrile sur l'amidon a été réalisée par JONES (2).Mais ce n'est que quelques années plus tard, vers 1961 que l'on s'intéressa de plus près à ces nouveaux produits.Jusqu'à présent, les recherches entreprises dans ce domaine portent principalement sur les méthodes d'obtention de ces produits, méthodes que nous passerons rapidement en revue.Celle que nous avons choisie, consiste à ozoniser au préalable l'amidon et n'est que très sommairement décrite dans la littérature.Avant de mettre parfaitement au point cette méthode, nous nous sommes arrêtés à la réaction ozone-amidon car son mécanisme n'a guère été étudié jusqu'à ce jour.

Pour approfondir ces questions, nous avons été amenés à adopter le plan de travail suivant :

1) Activation de l'amidon par l'ozone.
   Caractérisation des produits obtenus en fonction notamment de la durée d'ozonisation et de l'humidité de l'amidon.
2) Préparation à partir de ces oxyamidons activés, de copolymères greffés par le styrène et le méthacrylate de méthyle.
3) Etude des produits obtenus.

II. GENERALITES

1. L'AMIDON

1.1. Etat naturel et composition

L'amidon est certainement avec la cellulose, le carbohydrate le plus répandu dans le règne végétal et bien que tous deux soient des polymères du glucose, ils ont une structure et des propriétés différentes.

La macromolécule cellulosique (fig. 1) est formée d'une chaîne linéaire de cycles β-D-glucopyrannosiques assemblés par des liaisons 1-4 et ce polymère est le matériau de base du squelette de la plante. L'amidon par contre peut être considéré comme un mélange de deux polymères de l'α-D-glucopyrannose : l'amylose, linéaire où l'on ne trouve essentiellement que des liaisons interglucosidiques 1-4 et l'amylopectine branchée où l'on trouve à la fois des liaisons 1-4 et 1-6 (fig. 2 et 3).

De plus, alors que la cellulose ne joue qu'un rôle passif de soutien, l'amidon est un produit de réserve à partir duquel la plante peut obtenir par hydrolyse, le glucose et le fructose, nécessaires à son métabolisme.

On trouve donc l'amidon en abondance dans les organes de réserve des plantes et en particulier dans les graines et les tubercules où il se présente sous forme de petits grains sensiblement sphériques dont la forme et la dimension sont caractéristiques à chaque espèce.

On appelle couramment fécule, l'amidon entité chimique, extrait de tubercules et de tiges, et "amidon", l'amidon entité chimique, extrait de graines. Ainsi on parle de fécule de pomme de terre et d'amidon de riz ou de blé. Par la suite, nous appellerons "amidon", le produit chimique bien qu'il s'agisse essentiellement de fécule de pomme de terre.

./.

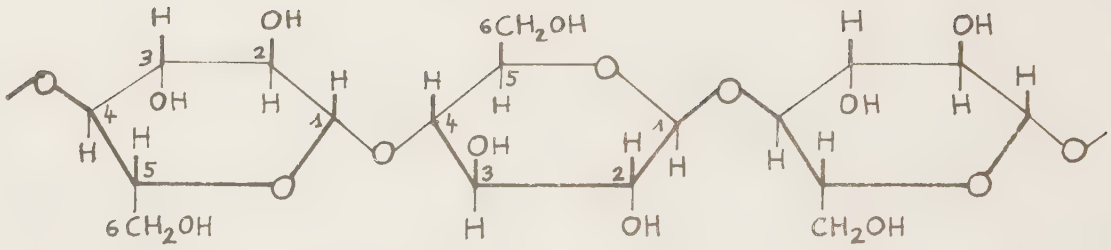


FIG 1 : Cellulose

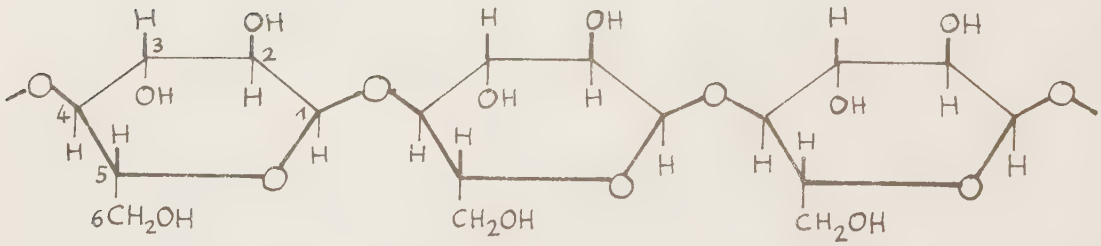


FIG 2 : Amylose

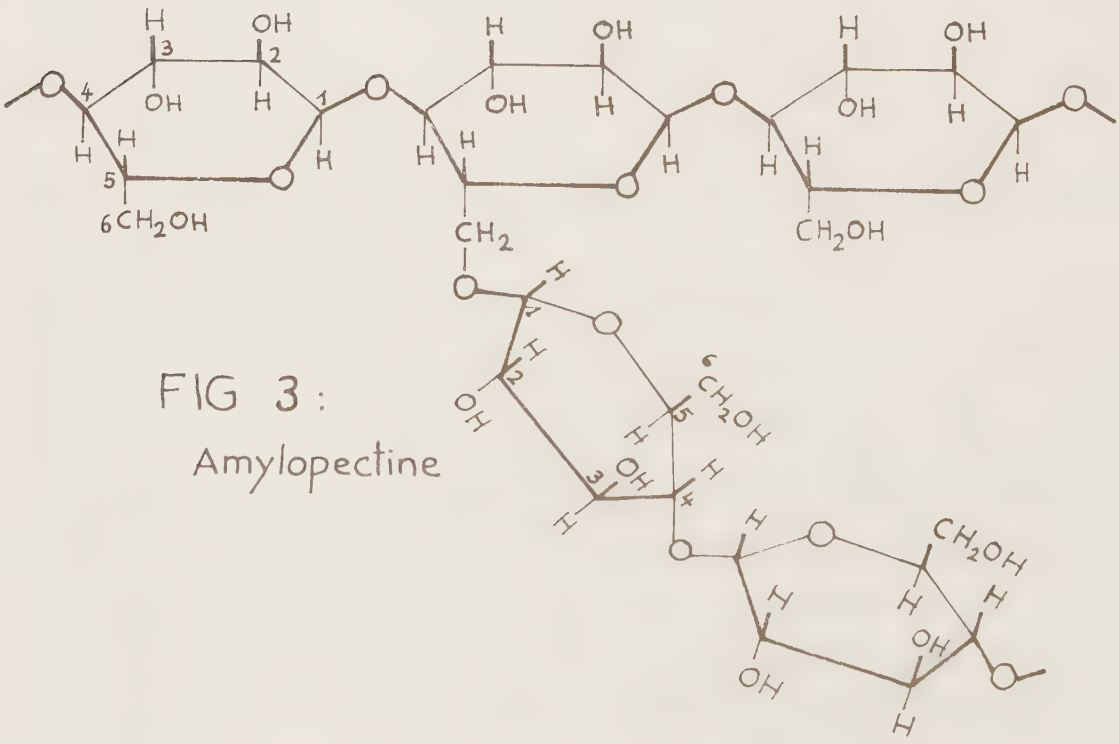


FIG 3 :
Amylopectine

1.2. Oxydation de l'amidon

1.2.1. Nature des "oxyamidons"

Du fait de l'insolubilité de l'amidon dans la plupart des solvants, les oxydations se pratiquent en général en milieu hétérogène. L'oxydation en milieu aqueux peut se faire sur les grains maintenus en suspension par agitation ou sur des dispersions plus ou moins stables obtenues par éclatement des grains dans l'eau chaude ; dans ce dernier cas, on précipite les produits d'oxydation par addition d'un solvant organique. L'allure de la réaction dépendra à la fois des caractères propres du réactif et de l'accessibilité du matériau oxydable. L'oxydation se traduit généralement par l'apparition de fonctions carbonyles et carboxyles localisées en des positions plus ou moins sélectives selon le réactif ; elle est toujours accompagnée d'une dépolymérisation notable, le taux de produits solubles peut être assez important et, selon le mode de récupération utilisé, la notion "d'oxyamidon" est assez variable et quelquefois peu précise.

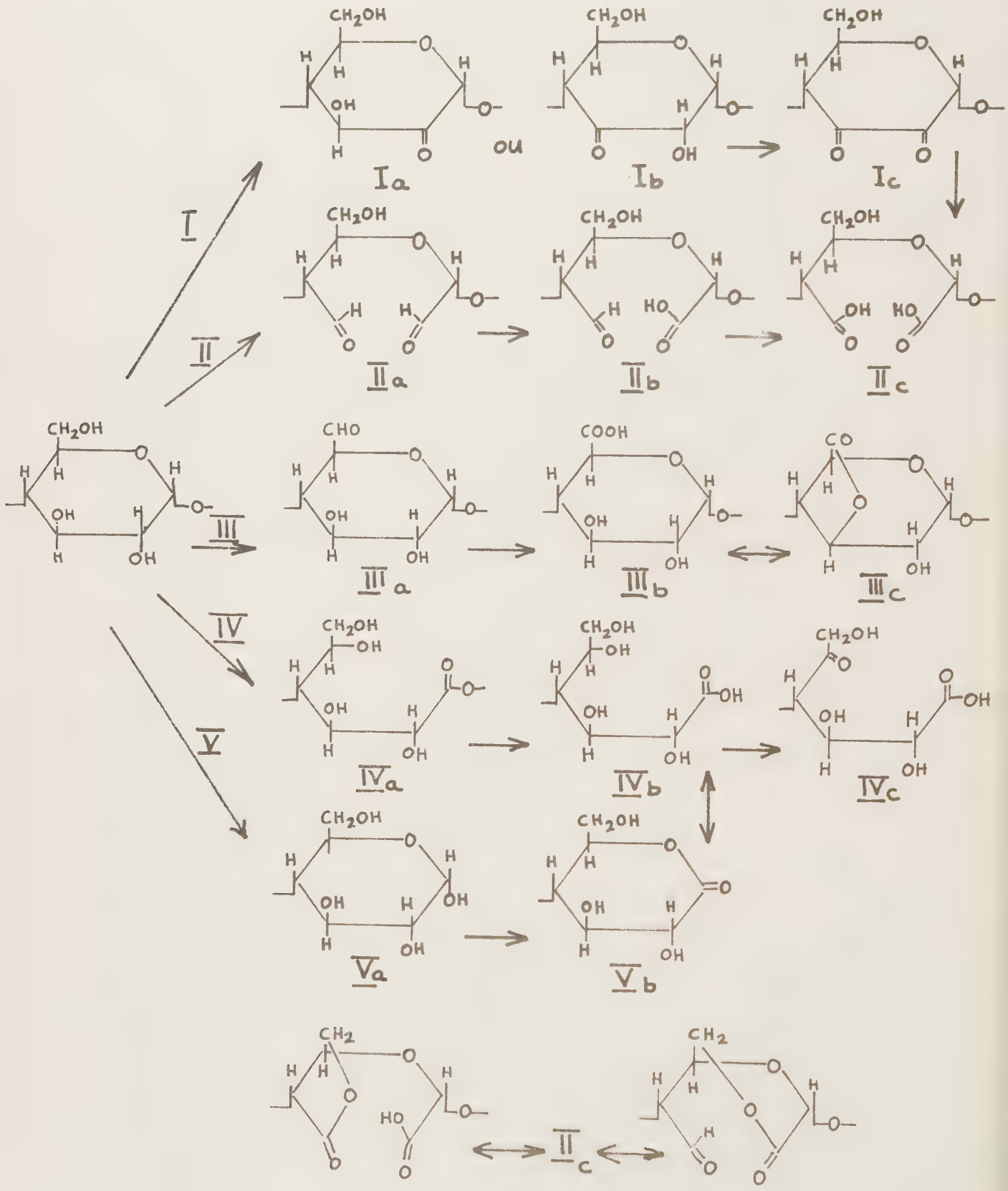
La figure 4, présente les schémas d'oxydation possibles sur un motif glucose pris au hasard dans la chaîne d'amidon.

Les différentes possibilités mises en évidence sont les suivantes :

1. Attaque des fonctions alcools primaires en 6 avec formation d'aldéhydes et d'acides (III).
2. Attaque des fonctions alcools secondaires en 2-3 avec formation de mono et dicétones sans coupure de la liaison C-C(I) ou formation d'aldéhydes et d'acides avec coupure de la liaison C-C (II).
3. Formation d'une liaison ester en 1-4 avec rupture du pont acétalique 1-5, ce qui libère la fonction alcool en C_5 qui peut alors s'oxyder en cétone (IV). L'hydrolyse de la fonction ester dépend des conditions opératoires et ne se produit donc pas nécessairement avant l'oxydation possible de la fonction alcool en C_5.

./.

SCHEMAS D'OXYDATION DE L'AMIDON FIG



4. Les fonctions alcools en C_4 libres peuvent subir une oxydation type I ou II.Les pseudo-aldéhydes terminaux peuvent s'oxyder en lactones (Vb).

5. La dépolymérisation peut s'effectuer selon plusieurs mécanismes : ou bien on passe par une liaison ester selon (IV) ou bien il y aurait hydrolyse pure et simple de la liaison 1-4 donnant un pseudo-aldéhyde (Va).La liaison 1-6 se comporte comme la liaison 1-4, on peut avoir une coupure hydrolytique ou formation d'un ester.

6. Enfin, selon les conditions opératoires, certaines formes d'acides se trouvent sous formes lactones, d'où les équilibre possibles IVb ↔ Vb IIIb ↔ IIIc, et les deux formes lactones de IIc.

La plupart des réactifs présentent un manque de sélectivité remarquable, on ne peut donc espérer obtenir des entités chimiques d'un type unique. Cependant, il existe deux exceptions : le periodate et le bioxyde d'azote donnent une oxydation approximativement sélective, en 2-3 et en 6 respectivement.

1.2.2. Travaux réalisés

La plupart des travaux ayant pour objet la dégradation oxydative de l'amidon concernent la préparation de colles, d'amidons solubles ou de corps plus simples, tel l'acide saccharique.

L'hypochlorite et le periodate sont les oxydants les plus employés dans l'industrie et conduisent à des produits utilisés en grande quantité (3-4).

Les oxyamidons obtenus à partir du bioxyde d'azote N_2O_4 ont fait l'objet de nombreux brevets et publications japonais.L'oxydation par le chlore gazeux effectuée en milieu anhydre ou dans le méthanol a également été étudiée (5-6).Les auteurs de cette dernière étude ont notamment mis l'accent sur le rôle important de l'humidité de l'amidon sur l'action oxydante du chlore.

./.

D'autres agents oxydants comme le permanganate et le bichromate ont également été utilisés.

L'étude de l'action de l'ozone sur l'amidon a été abordée par SZYMANSKI (7) en 1964.Cependant, cette étude est très incomplète, l'auteur s'intéresse avant tout aux fonctions aldéhydes et cétones introduites dans l'amidon.L'influence de l'eau a été évoquée sans approfondir le problème.

Les oxyamidons sont principalement utilisés dans l'industrie du papier et du textile.Leur préparation à partir de l'ozone et de l'amidon légèrement humide est parfaitement réalisable comme nous le verrons dans notre étude.Ce procédé pourrait présenter un avantage par rapport aux methodes classiques utilisées jusqu'à présent dans ce sens qu'il ne nécessite que très peu d'eau.

2. OBTENTION DES COPOLYMERES GREFFES DE L'AMIDON

La méthode générale d'obtention des copolymères greffés de l'amidon consiste essentiellement à créer au préalable des radicaux libres le long de la macromolécule,ceux-ci sont ensuite capables d'amorcer le greffage du monomère.

Différents moyens sont mis à notre disposition pour obtenir des radicaux libres :

- les procédés chimiques
- les méthodes physiques
- les procédés mécaniques.

./.

2.1. Les procédés chimiques

2.1.1. Greffage par l'intermédiaire de systèmes oxydo-réducteurs

2.1.1.1. *Initiation par le persulfate*

Les ions persulfates chauffés en solution aqueuse peuvent se décomposer suivant le mécanisme :

$$S_2O_8^{--} \rightarrow 2\ SO_4^{*-}$$

En présence d'amidon, cette décomposition est considérablement accélérée, SO_4^{*-} peut réagir avec une fonction alcool suivant :

$$SO_4^{*-} + -CH_2OH \rightarrow HSO_4^{-} + -\overset{*}{C}HOH$$

2.1.1.2. *Initiation par le système sulfate de manganèse-acide sulfurique*

SINGH et THAMPY (8) ont montré que le sulfate de manganèse dans un excès d'acide sulfurique pouvait constituer un système redox capable d'initier le greffage de monomères vinyliques sur l'amidon.

2.1.1.3. *Initiation par les radicaux hydroxyles*

La décomposition de l'eau oxygénée par les ions ferreux produit des radicaux selon le schéma :

$$H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow HO^{*} + HO^{-} + Fe^{+++} \qquad (1)$$

Les radicaux HO^{*} produits dans la réaction (1) peuvent initier la polymérisation du monomère suivant :

$$HO^{*} + M \rightarrow M^{*} \qquad (2)$$

$$M^{*} + (n-1)\ M \rightarrow M_n^{*} \qquad (3)$$

./.

En présence d'amidon, on a probablement départ d'un atome d'hydrogène :

$$HO^{*} + \text{Amidon} - H \rightarrow \text{Amidon}^{*} + H_2O \qquad (4)$$

$$M_n^{*} + \text{Amidon} - H \rightarrow \text{Amidon}^{*} + M_nH \qquad (5)$$

puis

$$\text{Amidon}^{*} + M \rightarrow \text{Amidon} - M^{*}$$

$$\text{Amidon} - M^{*} + (n-1)\,M \rightarrow \text{Amidon} - M_n^{*}$$

Le monomère peut également capturer les radicaux OH^{*} et former l'homopolymère.

BROCKWAY et MOSER (9) ont greffé par ce procédé du polyméthacrylate de méthyle sur de l'amidon.

Leur produit contenait environ 1 chaîne de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) de masse moléculaire $\overline{M}_n = 30.000$ pour 250 unités de glucose.

STALEY (10) a remplacé les sels ferreux par des catalyseurs variés et notamment $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_5$, $NaHSO_3$.

2.1.1.4. *Initiation par les ions cériques*

D'après MINO et KAIZERMAN (11), le procédé de greffage à l'ion cérique conduit uniquement à des copolymères purs sans donner d'homopolymère. Les sels cériques sont des agents d'oxydation très efficaces. Ils forment des systèmes redox en présence d'agents organiques réducteurs tels que les alcools. L'oxydo-réduction produit des ions Ce^{3+} et des radicaux sur l'amidon suivant :

$$Ce^{IV} + \text{Am} - CH_2OH \rightleftarrows B \rightarrow Ce^{III} + H^{+} + \text{Am}^{*}\text{—}CHOH$$

B est un complexe qui se formerait entre la fonction alcool et l'ion cérique.

Ces mêmes auteurs ont étudié différents paramètres de la réaction (12). Le nombre de greffons dépendrait de la concentration en Ce^{4+} tandis que leur longueur dépendrait de la concentration en ions Ce^{4+} et de la température.

FANTA, RUSSEL, BURR (13,14,15,16) ont également étudié l'incidence de la température et de la concentration en catalyseurs sur la fréquence de greffage.

WALLACE et YOUNG (17) ont étudié la cinétique du greffage de l'acrylamide.

2.1.2. Initiation par des substituants polymérisables ou donnant des radicaux libres

2.1.2.1. *Groupements éthers*

WRIGLEY et collaborateurs (18) ont préparé un allyl-éther de l'amidon. Ce dérivé peut ensuite être copolymérisé avec le styrène.

2.1.2.2. *Groupements esters non saturés*

BROCKWAY (19) prépare d'abord l'ester méthacrylique de l'amidon puis copolymérise celui-ci avec le méthacrylate de méthyle.

2.1.2.3. *Greffage par ozonisation préalable*

Par ozonisation de l'amidon, on fixe le long de la chaîne macromoléculaire des peroxydes. La décomposition thermique de ces peroxydes donne des radicaux libres qui amorcent la polymérisation du monomère présent. Ce dernier se trouve donc une fois polymérisé greffé sur le polymère tronc.

./.

KARGIN (20,21) ozonise l'amidon en suspension dans l'eau par un mélange O_3/O_2. Le greffage a lieu en milieu aqueux à chaud en présence de sels ferreux et de pyrophosphate.

SOLOMKO (22,23) a étudié le greffage du polystyrène sur l'amidon en suspension aqueuse.

De même, IMOTO (24) en utilisant la même technique a greffé de l'acrylonitrile et du chlorure de vinyle.

2.2. Les méthodes physiques

Les méthodes physiques utilisées pour le greffage de polymères sur l'amidon sont basées sur l'obtention de radicaux libres par irradiation de l'amidon.

Cette irradiation peut être de deux types :
- irradiation de forte énergie
- irradiation de faible énergie.

L'irradiation de forte énergie est obtenue par des rayons γ produits en général par du Co^{60}. Ces rayons peuvent également produire une dégradation importante de l'amidon.

Dans le cas d'une irradiation de faible énergie, on utilise des radiations U.V. et le greffage n'a lieu qu'en présence d'un photosensibilisateur qui est, en général, un colorant d'anthraquinone et dans ce cas, il n'y a pas de dégradation.

De nombreux chercheurs se sont intéressés au greffage par irradiation. Notons plus particulièrement les travaux de MISHINA (25,26,27) et de RUSSEL (28).

./.

2.3. Les procédés mécaniques de greffage sur l'amidon

Le procédé est basé sur la rupture mécanique des chaînes de polymères en macroradicaux conduisant en présence du monomère à des copolymères greffés et à des copolymères à longues séquences.

Deux moyens mécaniques ont été employés :

2.3.1. La mastication de l'amidon avec le monomère

WATSON (29) et CERESA (30) ont montré qu'on obtie des polymères greffés quand l'amidon est malaxé avec divers monomères à température ordinaire dans une machine dans laquelle on réalise de grandes forces de cisaillement.

2.3.2. La congélation et le dégel d'émulsions amidon-monomère

La force mécanique associée au changement de phase et à la croissance des cristaux de glace est suffisante pour provoquer la rupture des macromolécules d'amidon en radicaux (30).

3. PRINCIPE DE NOTRE ETUDE

L'énumération précédente, par sa relative importance montre bien l'attrait présenté par les copolymères greffés de l'amidon durant les dix dernières années.

L'utilisation des solutions cériques et l'irradiation pour initier le greffage ont particulièrement retenu l'attention des chercheurs.Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi la méthode à l'ozone pour différentes raisons.

./.

Tout d'abord, comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'action de l'ozone sur l'amidon est très mal connue.En effet, il nous semble absolument nécessaire qu'avant d'étudier les propriétés du copolymère greffé, il faut connaître exactement la nature du support.

D'autre part, du fait que les peroxydes d'amidon sont très instables à la chaleur et à l'eau, il nous paraissait peu recommandable d'effectuer la réaction de greffage en suspension dans l'eau, comme il est indiqué dans les travaux cités.Nous avons évité autant que p ssible de mettre l'amidon peroxydé en présence d'eau, et, d'autre part, nous avons travaillé à une température aussi basse que possible.L'influence de ces paramètres sera examinée en détail.

III. CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'OZONISATION ET METHODES D'ETUDE DES OXYAMIDONS

1. TECHNIQUE DE L'OZONISATION

1.1. Ozoniseur

L'ozone est fourni par un ozoniseur à effluves du type TRAILIGAZ-WELSBACH T 23. L'appareil est essentiellement constitué par un générateur monotubulaire fonctionnant sous 14000 volts. Les appareils annexes permettent le réglage de la production et du débit d'ozone.

Ce sont :

- un détendeur-régulateur de la pression d'oxygène dans l'appareil,
- un autotransformateur de réglage de la tension d'alimentation du générateur.

Ces grandeurs sont contrôlées par :

- un manomètre métallique indiquant la pression d'admission
- un gyromètre
- un wattmètre.

Un circuit de refroidissement permet de maintenir dans l'appareil une température constante. Une valve de prise d'échantillon facilite le dosage de l'ozone dans le mélange gazeux à la sortie de l'appareil.

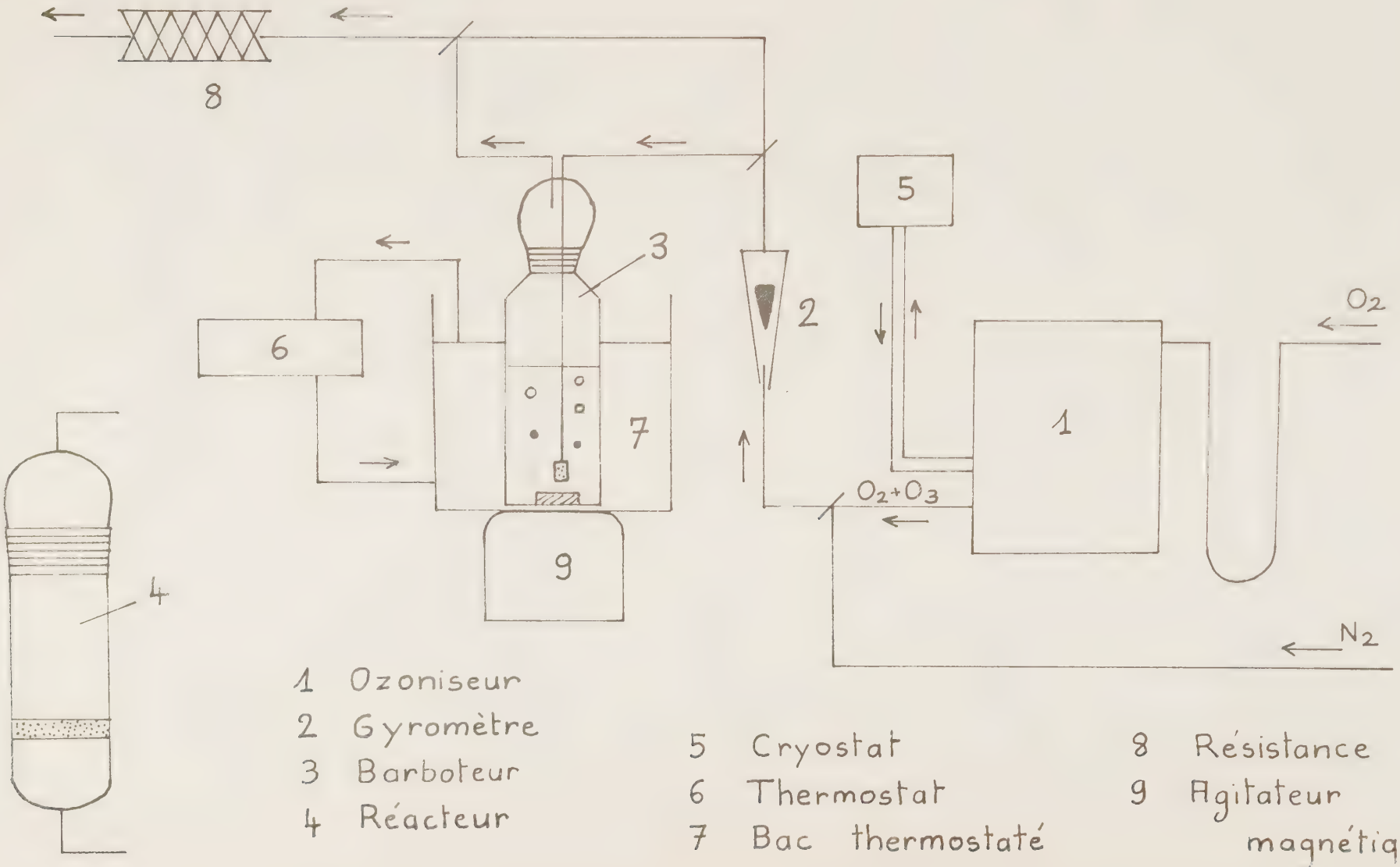
1.2. Montage (fig. 5)

L'appareillage permettant l'ozonisation de l'amidon comprend :

- l'ozoniseur et les appareils annexes : réserve d'oxygène, cryostat fournissant l'eau de refroidissement,
- la chambre de réaction en verre placée dans une enceinte thermostatée.

./.

MONTAGE D'OZONISATION FIG. 5



1 Ozoniseur
2 Gyromètre
3 Barboteur
4 Réacteur

5 Cryostat
6 Thermostat
7 Bac thermostaté

8 Résistance
9 Agitateur magnétique

Cette chambre de réaction n'est autre qu'un barboteur placé sur un agitateur magnétique dans le cas d'ozonisation de suspensions d'amidon. Dans les autres cas, on utilise un réacteur démontable en deux parties, l'amidon étant placé sur un verre fritté fixé dans le réacteur,

- un dispositif de destruction de l'ozone constitué par une résistance chauffante à 400°C,
- un gyromètre utilisable aux faibles débits
- une dérivation permettant la mise hors-circuit de la chambre de réaction,
- une réserve d'azote permettant le balayage de la chambre de réaction en fin d'ozonisation.

L'ozone étant un agent très réactif, on proscrit tout élément organique dans le circuit. L'appareillage est entièrement en verre, les jonctions étant réalisées par des rodages sphériques.

1.3. Conditions opératoires

1.3.1. Paramètres fixes

Les paramètres suivants ont été tenus rigoureusement constants durant tous nos essais :

- pression d'oxygène à l'admission : 0,5 atm.
- débit du mélange $O_2 + O_3$ = 30 l/h
- puissance consommée : 80 W
- température de l'ozoniseur (cryostat) : + 5°C $\pm$ 0,2
- température du bac thermostaté : + 25°C $\pm$ 0,1
- poids d'amidon engagé par essai : 5 g

./.

1.3.2. Paramètres variables

Nous avons fait varier deux paramères :

- la durée d'ozonisation (de 0 à 25 h)
- la teneur en eau de l'amidon (concentration d'amidon variant de 1 à 100 %).

1.4. Marche del'opération

L'échantillon étant introduit dans la chambre de réaction, on fait passer l'ozone durant un temps variable.Auparavant, on a laissé se stabiliser le débit d'ozone durant un quart d'heure, la chambre étant hors-circuit.

A la fin de la réaction, on remet la chambre hors-circuit, on ferme l'arrivée d'oxygène et on laisse l'ozoniseur se vider.On remet la chambre en circuit et on procède à un balayage par l'azote pour éliminer l'ozone résiduaire, pendant un quart d'heure, durée suffisante pour éliminer l'ozone retenu mécaniquement.

1.5. Dosage de l'ozone

Les conditions expérimentales étant fixées, il est nécessaire de connaître la concentration en ozone du mélange gazeux utilisé.

La méthode employée est celle de la firme Ozonair (31,32) basée sur le principe suivant :

L'ozone est dosé par passage dans un barboteur type Gautier, contenant une solution concentrée (300 g/l) et neutre d'iodure de potassium et l'iode formé est dosé en milieu acide par une solution de thiosulfate titrée.

Les réactions sont les suivantes :

$$O_3 + 2I^- + 2\,H^+ \rightarrow O_2 + H_2O + I_2$$

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{--} \rightarrow 2\,I^- + S_4\,O_6^{--}$$

./.

La masse d'ozone produite par l'appareil en régime est :

$$m_{O_3} = 0,144 \cdot \frac{x \cdot f}{t}$$

x = nombre de cm3 de thiosulfate N/10 utilisé

t = temps de passage de l'ozone dans la solution d'iodure en minutes

f = facteur de normalité de la solution de thiosulfate N/10 .

Pour une puissance réglée à 80W, on trouve : m = 1,70 g/h.

Si le débit horaire du mélange $O_2 + O_3$ est de 30 l/h, nous obtenons un pourcentage en volume d'environ 3 % d'ozone.

2. ANALYSE FONCTIONNELLE DES PRODUITS D'OXYDATION

Les oxyamidons obtenus après ozonisation ne sont pas de constitution chimique homogène ; on est en présence de chaînes de groupes glucosidiques dont les fonctions sont plus ou moins oxydées selon leur réactivité et leur accessibilité. Mais à l'échelle macroscopique des analyses, les échantillons présentent une homogénéité apparente qui permet de leur attribuer des caractéristiques moyennes. L'analyse fonctionnelle a pour but :

a) de déterminer des taux moyens de fonctions caractéristiques de l'oxydation ou à défaut des indices conventionnels de dégradation. Ces taux seront exprimés par 100 g de produit recueilli après ozonisation et non par reste glucosidique dont le poids moyen varie avec la dégradation.

b) de préciser dans la mesure du possible la position des fonctions oxydées sur le reste glucosidique.

./.

Les méthodes de dosage proposées dans la littérature sont dans la plupart des cas, des variantes des méthodes utilisées pour caractériser les oxycelluloses. Mais étant donné la solubilisation partielle des produits de dégradation de l'amidon qui rendait la filtration extrêmement difficile, nous avons dû modifier ces méthodes et en mettre au point de nouvelles.

2.1. Fonctions carboxyles

La fonction acide peut se trouver sous deux formes :
- acidité libre due à la présence de groupes salifiés ou non
- groupes esters et lactones.

2.1.1. Acidité libre

Nous avons essayé quatre méthodes différentes :

2.1.1.1. *Méthode d'échange*

FLEURY et SCHNEIDER (33) ont mis au point une méthode de dosage des acides libres de la cellulose. L'oxycellulose étant considérée comme un échangeur d'ions, ces auteurs ont modifié les méthodes statiques généralement utilisées, en laissant simplement passer la solution d'électrolyte tamponnée sur la cellulose carboxylée placée dans un tube de verre et fonctionnant comme échangeur de cations.

On a d'une part à l'intérieur de la phase gonflée une réaction équilibrée régie par la loi d'action de masse :

$$Cell - COOH + H_2O \rightleftharpoons Cell - COO^- + H_3O^+$$

Le déplacement de l'équilibre vers la droite s'obtiendra par un ajustement convenable du pH.

D'autre part, si (H_i^+), (H_s^+), (Me_i^+) et (Me_s^+) sont les concentrations respectives du proton et du cation à l'intérieur de la phase gonflée et dans la solution aqueuse, on peut concevoir un échange qui suivra l'équilibre de DONNAN :

./.

$$\frac{(H_i^+)}{(H_s^+)} = \frac{(Me_i^+)}{(Me_s^+)}$$

Nous avons modifié cette méthode pour pouvoir l'appliquer aux oxyamidons.Le principe restant cependant toujours le même : l'échantillon est transformé au préalable en carboxyamidon-H puis est traité par une solution saline et alcaline de titre connu.L'échange des cations alcalins avec les cations H^+ entraîne une modification du titre de la solution alcaline. Cette alcalinité résiduaire est dosée par acidimétrie (voir figure en annexe).

La méthode est rapide et simple, cependant la précision diminue avec la durée d'ozonisation.Pour des durées d'ozonisation supérieures à 20 h, les résultats sont dispersés.On observe une solubilisation partielle de l'échantillon due aux nombreux groupes COOH présents, il y a formation d'un gel qui rend l'échange ionique pratiquement impossible.

2.1.1.2. *Dosage potentiométrique en présence de KBr* [34].

Après avoir ajouté une quantité connue de NaBr en solution au carboxyamidon-H, on dose par l'hydroxyde de sodium HBr libéré.Ce dosage se fait au pH-mètre, le point équivalent est repéré à l'aide d'une solution témoin.

Plusieurs auteurs utilisent cette méthode, cependant nous avons remarqué qu'il était difficile de saisir la fin de la réaction d'échange.Il semble s'établir un équilibre.Les résultats obtenus sont nettement plus faibles que ceux obtenus par la méthode "d'échange dynamique".Nous avons pu constater que les taux de COOH libres ainsi obtenus sont essentiellement fonction des conditions de dosage (concentration en NaBr, durée de réaction).Pour toutes ces raisons, nous avons abandonné cette méthode par la suite.

./.

2.1.1.3. *Dosage iodométrique* (35)

On salifie les COOH libres par une solution de NaCl et les H^+ libérés sont dosés par une solution de KI + KIO_3. Le mélange KI + KIO_3 ne libère l'iode qu'en milieu acide suivant la réaction :

$$I O_3^- + 5 I^- + 6 H^+ \rightarrow 3 I_2 + 3 H_2O$$

L'iode formé est dosé par une solution de thiosulfate :

$$I_2 + 2 S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + 2 I^-$$

Cette méthode est assez délicate puisqu'il faut travailler avec des solutions exemptes de CO_2 et effectuer le dosage sous courant d'azote R.

2.1.1.4. *Méthode à l'hydroxylamine* (36)

Pour des pH compris entre 4 et 5 l'hydroxylamine réagit avec les groupes carbonyles en donnant des oximes :

$$R - CHO + NH_2OH, HCl \rightarrow RCH = NOH + H_2O + HCl$$

$$R - CO - R' + NH_2OH, HCl \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C = NOH + H_2O + HCl$$

En présence de groupes carboxyles libres on a la réaction d'échange cationique :

$$RCOOH + NH_3OH^+ \rightarrow RCOO\ NH_3OH + H^+$$

L'acide libéré est neutralisé par un excès de solution d'hydroxyde de sodium titré que l'on dose en retour par de l'acide titré. En opérant d'abord avec un échantillon de carboxyamidon-H on détermine la teneur totale en fonction carbonyle + carboxyle libre.

./.

Puis en salifiant l'oxyamidon par $NaHCO_3$, on bloque les fonctions acides, seules les fonctions carbonyles réagissent.La différence entre les deux dosages correspond à la teneur en carboxyles libres.

D'après certains auteurs (37) les valeurs obtenues par cette méthode dans le cas de la cellulose seraient plus faibles en comparaison avec d'autres méthodes.

2.1.2. Acides uroniques

La méthode de LEFEVRE et TOLLENS (38) dose les seules fonctions acides en position 6.On réalise la décarboxylation des acides uroniques par ébullition avec HCl 12 %. Le gaz carbonique formé est recueilli dans un volume connu de solution d'hydroxyde de sodium titré (voir figure en annexe).

Il est essentiel de respecter strictement les conditions de travail choisies pour avoir des résultats valables et comparables.

2.1.3. Acidité totale

Pour doser l'ensemble des fonctions carboxyles qui comprennent les acides libres, les lactones et les esters, nous avons pratiqué la méthode par hydrolyse alcaline, mais sans suroxyder les échantillons au chlorite de sodium, pour ne pas perdre des fractions solubles qui risquent d'être particulièrement riches en groupes COOH.

L'échantillon est traité par de l'hydroxyde de sodium durant 5 heures. Selon BENIER (39) la réaction est complète au bout de cette durée.Les résultats sont reproductibles de façon satisfaisante.

2.2. Fonctions carbonyles

De nombreux réactifs ont été proposés pour doser (de façon plus ou moins conventionnelle) le pouvoir réducteur des oxyamidons.Selon BENIER, l'indice de ferricyanure (40) donne les meilleurs résultats.Son inconvénient

./.

est cependant de ne pas fournir de relation simple avec la teneur en CHO et CO.La reproductibilité est très bonne et permet une comparaison sans pouvoir y rattacher une interprétation absolue.

Les CHO vrais peuvent être dosés par l'augmentation d'acidité après suroxydation au chlorite.Cette augmentation peut être déduite des teneurs en COOH libres obtenues après échange ou bien des teneurs en COOH uroniques. Dans ce dernier cas, on obtient les aldéhydes situés en position 6.

Après suroxydation, nous avons également dosé l'acidité totale par la méthode à l'hydroxyde de sodium.Nous n'avons pas pu constater de différence entre le produit non suroxydé et le produit suroxydé.Ce résultat était à prévoir ; en effet la teneur en aldéhyde étant beaucoup trop faible par rapport à la teneur totale en acide, l'erreur faite au cours du dosage est supérieure au taux d'aldéhyde.

Au cours de ces dosages, malgré toutes les précautions prises, on ne peut éviter certaines pertes en produits solubles. Aussi, les valeurs trouvées risquent d'être légèrement trop faibles.

Pour doser la totalité des fonctions carbonyles, nous avons utilisé la méthode par oximation décrite par GLADDING et PURVES (36) que nous avons déjà mentionnée précédemment.Pour effectuer la réaction, on part d'un échantillon d'oxyamidon dont les fonctions acides ont été au préalable salifiées par $NaHCO_3$.On évite ainsi de doser en même temps l'acidité libre de l'échantillon.

2.3. Fonctions peroxydes

Nous n'avons trouvé aucune méthode de dosage des peroxydes dans la littérature.Le dosage iodométrique parfaitement mis au point pour les peroxydes de cellulose (41) n'est pas applicable dans notre cas.

./.

En présence de peroxydes de cellulose, KI est oxydé en I_2 en milieu acide suivant la réaction :

$$- OOH + 3\ I^- + 2\ H^+ \rightarrow - OH + I_3^- + H_2O$$

L'iode libéré est dosé par le thiosulfate :

$$I_3^- + 2\ S_2O_3^{--} \rightarrow 3\ I^- + S_4O_6^{--}$$

La réaction entre peroxydes et KI est lente, d'après certains auteurs, on peut augmenter la vitesse en catalysant par le molybdate d'ammonium.

Cependant, en présence d'amidon ozonisé l'iode libéré forme un complexe amidon-I_2 de couleur violette. En ajoutant du thiosulfate la décoloration est très lente et le virage n'est jamais net. De plus, il faut ajouter un excès de réactif pour faire disparaître complètement la coloration.

Nous avons tourné la difficulté en ajoutant au complexe formé un excès connu d'arsénite de sodium.

A pH 8, on a en effet :

$$I_2 + H\ AsO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ I^- + H\ As\ O_4^{2-} + 4\ H^+$$

Après avoir séparé la phase solide on dose l'excès d'arsénite par l'iode.

Le dosage s'effectue en moins d'une heure et est parfaitement reproductible.

2.4. Hydrolyse de l'amidon

Pour un produit comme l'amidon qui est constitué de deux sortes de macromolécules, l'une linéaire, l'autre ramifiée, il n'est pas possible de calculer un DP.

Toutefois, la connaissance de la viscosité intrinsèque d'un amidon permet d'effectuer des études comparatives vis à vis d'autres amidons.

./.

Pour une macromolécule linéaire subissant une hydrolyse, le nombre de coupures n est donné par

$$n = \frac{DP_{initial} - DP_{final}}{DP_{final}}$$

et en tenant compte de l'approximation : $[\eta] = K\,(DP)^{\alpha}$ avec $\alpha \neq 1$

ce qui est justifié, car il semblerait que $0,9 < \alpha$

on a

$$n = \frac{[\eta]_i - [\eta]}{[\eta]_f}$$

Nous pourrons donc suivre l'hydrolyse de l'amidon en calculant le nombre de coupures subies.

Pour effectuer les mesures viscosimétriques, nous avons mis nos produits en solution dans l'hydroxyde de sodium 0,5 N.

Nous savons que la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est définie par la relation :

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^{2} C$$

Expérimentalement, la viscosité intrinsèque est déterminée par la limite de $\frac{\eta_{sp}}{C}$ quand $\eta_{sp} \to 0$

2.5. Produits de dégradation solubles

Le filtrat obtenu après séparation et lavage de l'oxyamidon contient des produits de dégradation solubles.

./.

Nous n'avons pas approfondi la nature exacte de ces produits.Nous pensons qu'il s'agit de tres courtes chaînes glucosidiques, voir même des molecules de glucose plus ou moins oxydées. Leur mise en évidence et leur séparation qualitative et quantitative représenterait un énorme travail qui ne rapporterait que peu d'éléments intéressant ce que nous voulons faire avec les substances macromoléculaires, bien que la quantité ainsi mise en solution et échappant aux dosages ne soit pas négligeable.

C'est pourquoi, nous nous sommes contentés d'une évaluation globale des fonctions acides (par l'hydroxyde de sodium) et des groupes peroxydes (par iodométrie).

./.

IV. RESULTATS DE L'OZONISATION

Toutes nos expériences relatives à l'ozonisation et au greffage ont été effectuées avec de la fécule de pomme de terre provenant d'une même récolte.La réactivité de l'amidon variant avec son origine, son âge, son taux d'humidité, il est absolument nécessaire, si l'on veut avoir des résultats comparables de travailler toujours avec le même échantillon.Nous avons disposé d'un sac de 50 kg conservé au frais.La teneur en eau de cette fécule a été déterminée régulièrement au cours du temps par la méthode décrite en annexe.Cette teneur oscillait légèrement autour de 15 %.Il est connu que dans ces conditions, la conservation est facile et peut être prolongée sans risques.

1.INFLUENCE DE LA DUREE D'OZONISATION

Pour étudier l'influence de la durée d'ozonisation, nous avons fait barboter l'ozone dans des suspensions d'amidon à 3,3 %, soit 5 g de produit pour 145 g d'eau.Après le balayage à l'azote, nous avons filtré l'oxyamidon sur un verre fritté de porosité 3. La durée de barbotage du courant gazeux O_2/O_3 a été le seul paramètre que nous avons fait varier d'une expérience à l'autre.Nous n'avons pas dépassé des durées d'ozonisation de plus de 25 h; une action trop prolongée de l'ozone dégraderait l'oxyamidon qui, devenant de plus en plus soluble, ne donnerait plus de résidu solide.

L'action de l'ozone peut en effet être qualifiée d'énergique.Il oxyde d'une part l'amidon en y introduisant des fonctions carboxyles, carbonyles et peroxydes, d'autre part, il dépolymérise les macromolécules.

Le filtrat contient les produits de dégradation solubles dans l'eau.

Nous examinerons d'abord la partie insoluble, c'est-à-dire l'oxyamidon recueilli sur le filtre, puis nous passerons au filtrat.

./.

1.1. Oxyamidon

1.1.1. Perte en poids pendant l'ozonisation

Une question qui se pose immédiatement, est celle du rendement en oxyamidon à la fin de l'ozonisation. Le traitement subi par l'amidon entraîne une diminution de poids assez importante. Après 25 h d'ozonisation, cette diminution atteint 50 % (tableau 1). La macromolécule est fortement attaquée en donnant des produits solubles dans l'eau et du gaz carbonique qui est entraîné par le courant gazeux O_2/O_3.

T 1 - PERTE EN POIDS

Durée d'ozonisation en heures	3	6	9	15	20	25
% de fécule recueillie après ozonisation	97,5	94	89	77	65	50

1.1.2. Hydrolyse de la fécule

La viscosité intrinsèque des solutions d'oxyamidon dans l'hydroxyde de sodium diminue rapidement en fonction de la durée d'ozonisation.

En même temps, on assiste à une solubilisation de plus en plus rapide. Ces solutions sont très fortement colorées en jaune.

Le nombre de coupures subies par la macromolécule en fonction du temps a été calculé à partir de la viscosité intrinsèque et est indiqué dans le tableau 2 et représenté sur la figure 9.

./.

T 2 - HYDROLYSE DE LA FECULE

Durée d'ozonisation	5 mn	30 mn	3 h	6 h
Nombre de coupures/molécule initiale	2,5	8,5	26	30,5

A titre de comparaison, et pour pouvoir mieux fixer les idées, nous avons également ozonisé dans les mêmes conditions de l'amylose ayant un DP initial de 2000.Après 3 h d'ozonisation, le DP n'est plus que de 180, ce qui correspond à 10 coupures.On constate que l'hydrolyse est moins rapide qu'avec la fécule.La différence observée est à relier à la présence d'amylopectine en quantité importante (environ 3 fois) par rapport à l'amylose dans la fécule : l'amylopectine présenterait donc une sensibilité plus forte que l'amylose à l'action de l'ozone, ce qui peut être imputé à la présence de liaisons 1-6 sur l'amylopectine qui n'existent pas sur l'amylose.

1.1.3. Fonctions carboxyles

L'ensemble des résultats concernant le dosage des fonctions carboxyles est groupé dans le tableau 3 et représenté graphiquement sur la figure 6.

L'examen de ces résultats conduit aux constatations suivantes :

- la fécule utilisée, non traitée à l'ozone, contient quelques fonctions acides situées en position 6. Ce taux, très faible, correspond à 1 groupe COOH pour 125 unités de glucose.

- Les taux de COOH libres donnés par la méthode d'échange de Fleury-Schneider sont légèrement plus faibles que ceux donnés par les méthodes à l'hydroxylamine et à l'iodate.Les résultats de ces deux dernières méthodes sont d'ailleurs sensiblement les mêmes.

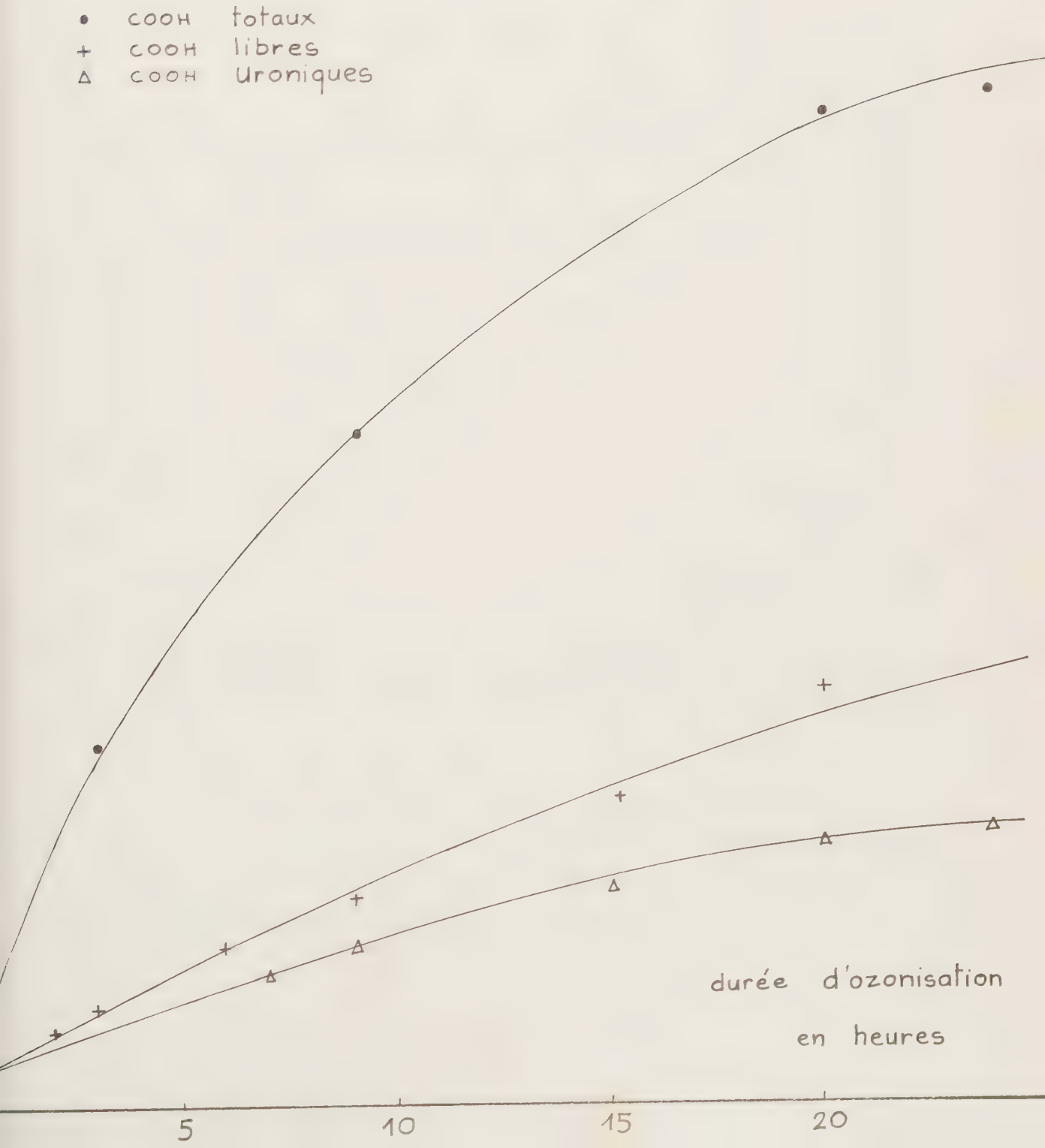
./.

FONCTIONS ACIDES

milliéquivalents

-COOH/100 g fécule

FIG. 6



- Il est fort possible que la différence observée entre ces deux méthodes et la première corresponde au taux de lactones. En effet, d'après SLAVIK (42) il semblerait qu'avec la solution KIO_3-KI l'on scinde les lactones. Celles-ci seraient donc également dosées par cette méthode.

T 3 - FONCTIONS CARBOXYLES

Durée d'ozonisation en heures	m.éq. COOH totaux/ 100 g	m.éq.COOH libres/100 g (méth.d'échange)	m.éq.COOH libres/ 100 g (méth.NH_2OH)	m.éq.COOH libres/100 g (méth.KIO_3)	m.éq.COOH uroniques/ 100g
0	5	5	4	5	5
2		13,5	17		
3	63	17,5		20	
6		28,5	35,5	37	21
9	118	36,5	37	47	28
15		55	65	65	38,5
20	175	73	77	80	46
24	179			90	48,5

Une deuxième hypothèse à envisager pour expliquer cette différence est l'interférence des groupes peroxydes au cours du dosage par KIO_3-KI. En effet, les peroxydes réagissent avec l'iodure selon :

$$ROOH + 2\ I^- + 2\ H^+ \rightarrow I_2 + ROH + H_2O$$

Cependant, cette hypothèse ne peut être retenue puisque même après avoir détruit les peroxydes à 130 durant 1 h, nous retrouvons les mêmes résultats pour les teneurs en COOH libres qu'initialement. Cette explication ne reste toutefois valable que si la décomposition thermique des peroxydes ne les transforme pas en acides.

./.

Environ 35 % des groupes carboxyles apparus au cours de l'ozonisation se trouvent sous forme d'acides libres (après dosage par la méthode d'échange).

La teneur totale en groupes carboxyles croît rapidement au début de l'ozonisation. Au fur et à mesure que les sites les plus accessibles ont été atteints par l'ozone, la vitesse d'oxydation devient plus lente. Etant donné la forte teneur en acidité totale, on peut penser qu'il y a formation d'esters et de lactones en grand nombre.

Nous avons essayé de caractériser les lactones par la coloration rose qu'elles donnent avec $FeCl_3$ après transformation en acide hydroxamique (47). Pour autant que l'on puisse faire confiance à cette méthode, on ne peut mettre de lactones ainsi en évidence.

La présence d'esters implique soit l'ouverture du cycle glucosidique au niveau du groupe acétalique entre les carbones 1 et 5, soit la formation d'un branchement latéral à partir du COOH en 6 et d'un OH d'une autre chaîne.

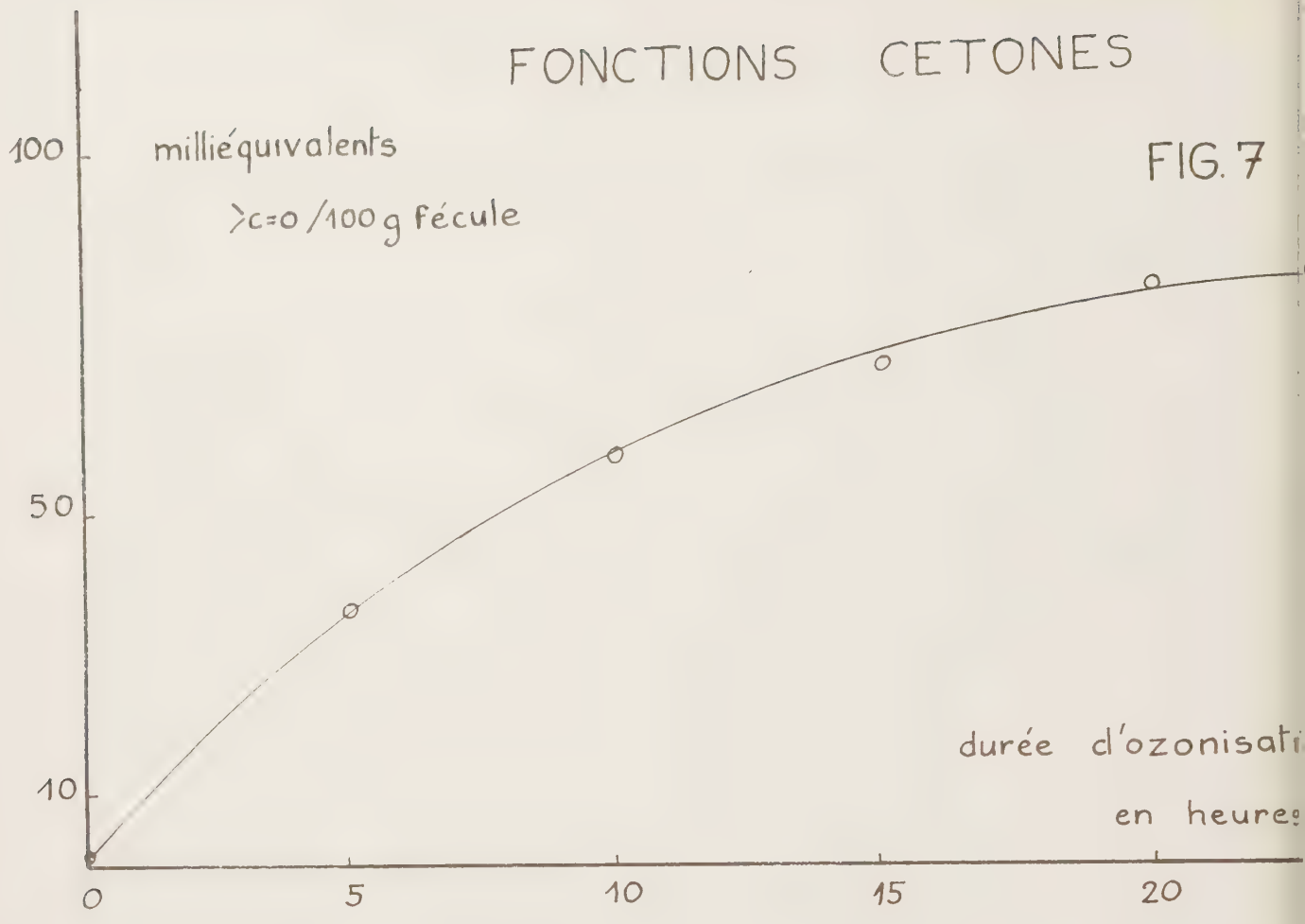
La teneur en COOH uroniques est plus faible que la teneur en COOH libres. Cette différence augmente avec la durée d'ozonisation. Il en découle que les COOH libres ne se trouvent pas tous en position 6 mais également en d'autres positions qui nécessitent l'ouverture du cycle glucosidique.

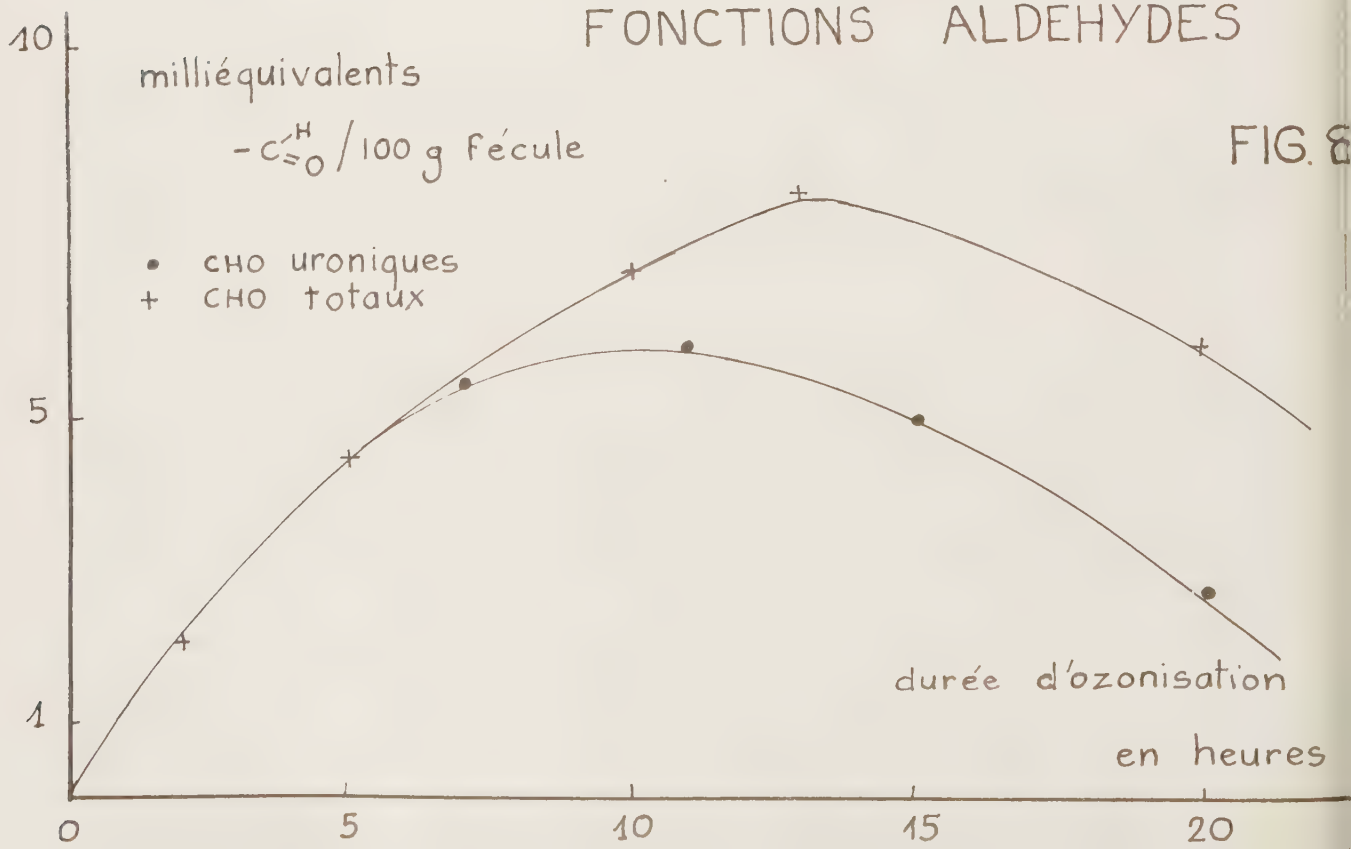
1.1.4. Fonctions carbonyles

1.1.4.1. *Cétones* (tableau 4, figure 7)

Les groupes cétoniques apparaissent en grand nombre au cours de l'ozonisation. Le taux de cétones est sensiblement du même ordre de grandeur que le taux d'acides libres.

./.


FONCTIONS CETONES
100
milliéquivalents
>c=o /100 g fécule
FIG. 7
50
10
durée d'ozonisati
en heure
0
5
10
15
20


FONCTIONS ALDEHYDES
10
milliéquivalents
-c=o /100 g fécule
FIG. 8
• CHO uroniques
+ CHO totaux
5
1
durée d'ozonisation
en heures
0
5
10
15
20

Les positions les plus appropriées pour la formation de groupes cétoniques sont situées sur les carbones 2 et 3. La coloration jaune, présentée par les échantillons d'amidon fortement ozonisés puis séchés, explique la possibilité de formation de groupes chromophores dicétoniques jaunes en position 2-3 du type Ic (figure 4).

1.1.4.2. *Aldéhydes* (tableau 4, figure 8)

Le taux d'aldéhydes totaux passe par un maximum pour une durée d'ozonisation comprise entre 10 et 15 heures.Le rapport des taux de cétones sur taux d'aldéhydes est sensiblement égal à 8 pour des durées d'ozonisation inférieures à 12 h, puis ce rapport croît et atteint 13 pour 20 h d'ozonisation.Ce résultat est très différent de celui indiqué par SZYMANSKI (7) qui, après avoir ozonisé une suspension d'amidon de blé à 27 % dans l'eau durant 24 h indique que ce sont essentiellement des groupes aldéhydes qui apparaissent.D'après cet auteur, le rapport $\frac{\text{cétone}}{\text{aldéhyde}}$ serait égal à 0,6.

Nos résultats confirmeraient plutôt ceux trouvés par RAUCh au cours de l'ozonisation de la cellulose (43).Nous trouvons en effet des valeurs sensiblement semblables tant en ce qui concerne le maximum des aldéhydes qu'en ce qui concerne le rapport $\frac{\text{cétone}}{\text{aldéhyde}}$.

Après suroxydation des échantillons d'amidon ozonisés, nous avons également dosé l'augmentation du taux d'acides uroniques.Le taux d'aldéhydes uroniques ainsi déduit est légèrement inférieur au taux d'aldéhydes totaux.Il apparaît également un maximum aux environs de 10 h d'ozonisation. Nous pensons que les aldéhydes apparaissent,du moins en début d'ozonisation, surtout en position 6. Pour les durées plus importantes, d'autres positions, sans doute 2 et 3, portent des fonctions aldéhydes. Ceci nécessite bien sûr l'ouverture du cycle glucosidique.

./.

T 4 - FONCTIONS CARBONYLES

Durée d'ozonisation en h	m.éq.Cétones/ 100g	m.éq. aldéhydes uroniques/100g	m.éq. aldéhydes totaux/100 g
0	0	0	0
2		2	2
5	36,5	4,5	4,5
7		5,5	6
10	58		7
11		6	
13			8
15	70	5	
20	80	2,5	6

La présence d'un maximum de fonctions aldéhydes s'explique aisément si l'on considère le groupe CHO comme un intermédiaire assez instable en milieu ozone, entre la fonction alcool de départ et la fonction acide qui représente le stade ultime de l'oxydation. Il apparaît que l'oxydation des aldéhydes en acides devient de plus en plus importante avec la durée d'ozonisation.

Il paraît cependant curieux que de tels groupes aldéhydiques soient stables en présence d'ozone. Si l'on considère l'action de l'ozone sur des molécules simples, on constate que les acides et les aldéhydes proviennent de l'oxydation d'alcools primaires en passant par un stade peroxyde (44,45,46). Ces constatations semblent transposables sur le plan macromoléculaire. Dans ce cas, on doit pouvoir observer un parallélisme entre les taux de peroxydes et d'aldéhydes. Ce phénomène est confirmé dans la suite de l'étude. Ce parallèlisme a été remarqué dans le cas de la cellulose par RAUCH (43) et il semble que dans le cas de l'amidon, le mécanisme soit semblable.

./.

1.1.4.3. *Pouvoir réducteur* (tableau 5)

L'examen des résultats donnés par l'indice de ferricyanure prouve que l'amidon oxydé contient un taux important de fonctions à caractère réducteur.

T 5 - INDICE DE FERRICYANURE

Durée d'ozonisation en h	Indice
0	0
2	43
6	75
15	117
20	145

1.1.5. Fonctions peroxydes

L'oxyamidon obtenu après filtration et lavage à l'eau est immédiatement utilisé en vue de la détermination des fonctions peroxydes. Etant donné que ces peroxydes sont instables, il est important de manipuler toujours dans les mêmes conditions de rapidité.

Le taux de peroxydes (tableau 6, figure 10) passe par un maximum pour une durée d'ozonisation d'environ 15 h et est sensiblement égal au taux d'aldéhydes totaux.

./.

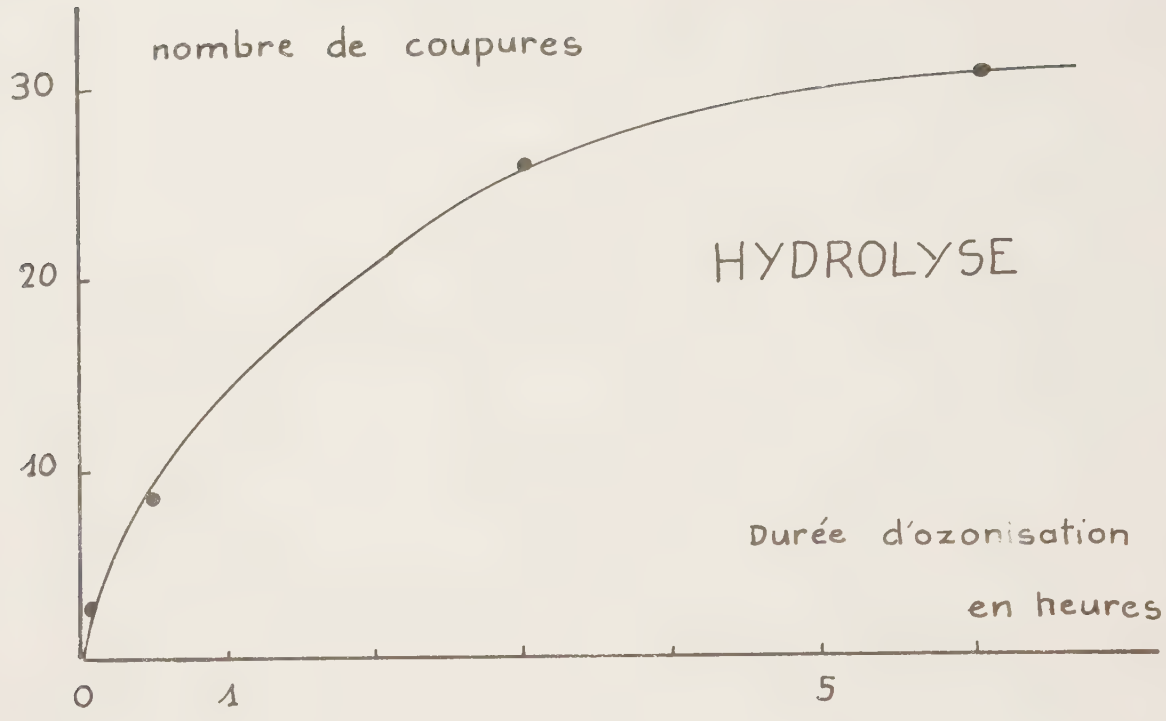


FIG. 9

FONCTIONS PEROXYDES

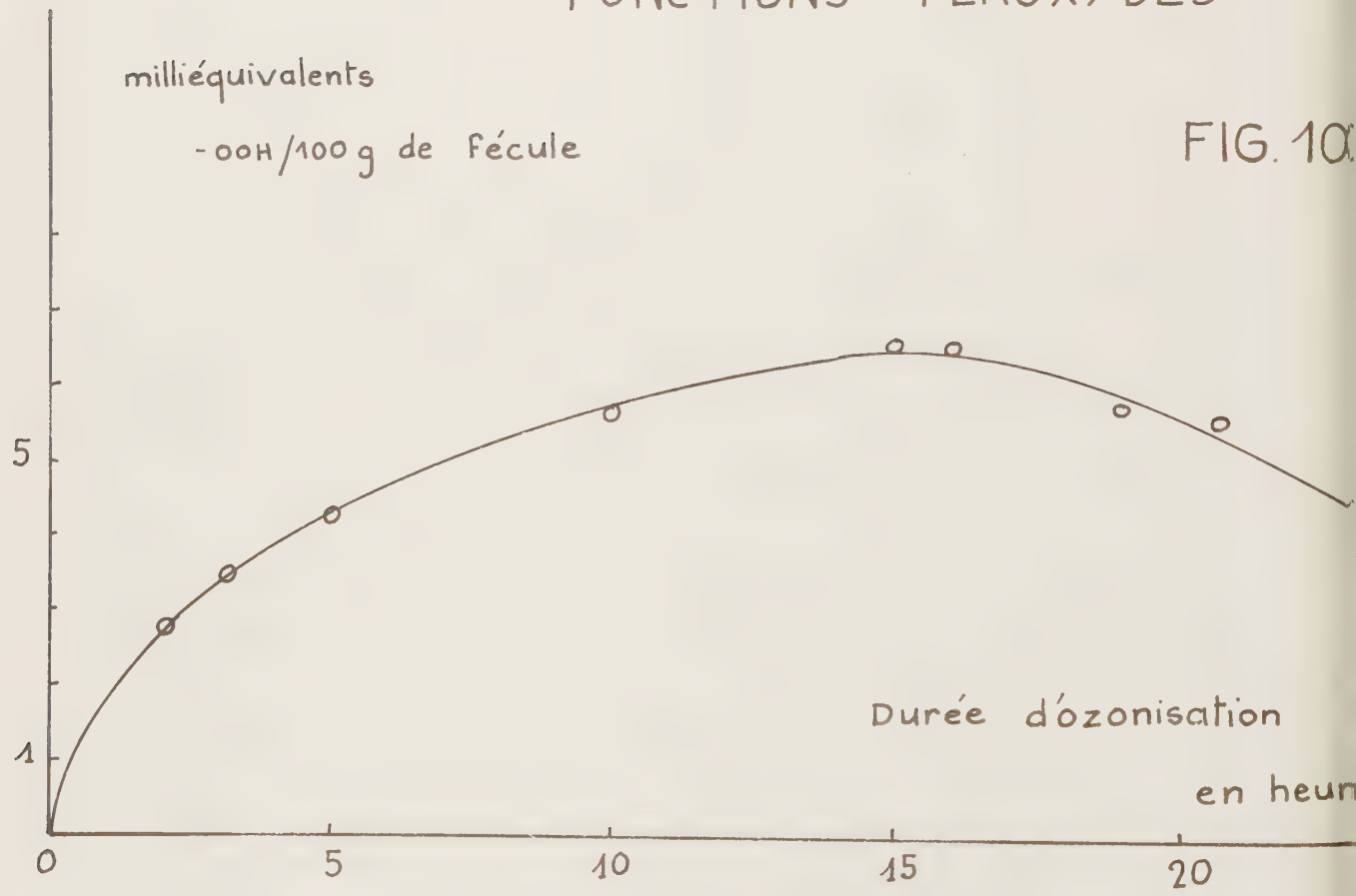


FIG. 10

Ce maximum permet de penser qu'on est en présence de deux réactions opposées ; l'une tendant à la formation des peroxydes, l'autre décomposant ces peroxydes au fur et à mesure de leur formation.

T 6 - FONCTIONS PEROXYDES

Durée d'ozonisation en heures	2	3	5	10	13	16	19	21
m. eq. OOH/100g	2,8	3,5	4,3	5,6	6,5	6,5	5,7	5,5

1.2. Filtrat

La solution obtenue après filtration et lavage de l'oxyamidon à l'eau est riche en produits de dégradation. Nous avons pensé qu'une étude poussée de la nature des produits dissous sortait du cadre de notre plan de travail proposé. Nous nous sommes bornés à doser d'une part l'acidité de cette solution, et, d'autre part, le pouvoir oxydant.

Les résultats du dosage à l'hydroxyde de sodium N/10 montrent que les produits de dégradation sont très riches en groupes COOH, ce qui d'ailleurs contribue pour une large part à leur solubilisation.

T 7 - ACIDITE DU FILTRAT

Durée d'ozonisation en h	0,5	3	6	9	15	20	25
m. éq. COOH/100 g fécule engagée	4	25	55	90	175	260	355

Le pouvoir oxydant de la solution est également très fort (tableau 8). Nous le dosons par iodométrie.

./.

Cependant, cette méthode ne nous permet pas de dire s'il s'agit d'hydroperoxydes ou d'eau oxygénée libérée accessoirement.

T 8 - POUVOIR OXYDANT DU FILTRAT

Durée d'ozonisation en heures	1	3	7	12	14	16	17	25
m.éq.OOH/100 g de fécule engagée	2,2	5,5	12,5	17,5	19,5	19,5	21	19,5

I-3. Conclusions

L'action de l'ozone sur l'amidon en suspension dans l'eau se manifeste essentiellement par l'apparition d'une très forte acidité sur l'oxyamidon.

Environ 65 % des fonctions carboxyles se trouvent sous forme bloquée, essentiellement des esters et quelques rares lactones peut-être.

65 % des COOH libres sont situés en position 6.

Les fonctions cétones apparaissent en nombre relativement important, leur taux est sensiblement le même que celui des acides libres.

Les aldéhydes, provenant de la décomposition des peroxydes, apparaissent à un taux nettement plus faible ; il existe environ 1 groupe aldéhyde pour 8 groupes cétones.

Les peroxydes situés aux mêmes endroits que les aldéhydes se trouveraient donc essentiellement en position 6, mais pour des durées d'ozonisation dépassant 10 heures, il semble qu'ils prennent également naissance en d'autres positions, sans doute en 2 et 3.

L'ozonisation dans ces conditions provoque l'ouverture du cycle glucosidique entre les carbones 1-5 d'une part et 2-3 d'autre part, conduisant aux structures IVa et IIC respectivement (figure 4).

./.

L'hydrolyse de la macromolécule est très poussée, une partie relativement importante de l'amidon passe en solution où son oxydation peut se poursuivre.La solution est nettement acide et est très riche en groupes peroxydes.

La réaction de l'ozone sur l'amidon en suspension aqueuse est tout à fait comparable à celle d'autres agents oxydants tels l'hypochlorite, l'hypobromite ou les bromites (47).L'oxyamidon obtenu est d'un type semblable ; il est caractérisé :

- par la présence de nombreux groupes carboxylés,
- par des groupes carbonyles en nombre plus restreint où prédominent nettement les cétones, et,
- par une dépolymérisation assez poussée.

En comparant l'ozonisation de l'amidon à celle de la cellulose (43), on remarque que l'amidon est nettement plus sensible à l'ozone que la cellulose.En effet, alors que le cycle glucosidique s'ouvre au cours de l'ozonisation de l'amidon on constate qu'il résiste parfaitement à l'attaque de l'ozone dans le cas de la cellulose.Une différence de réactivité est bien connue pour d'autres agents oxydants et nos résultats montrent qu'il en est de même avec l'ozone.

2. INFLUENCE DE L'EAU SUR L'OZONISATION DE L'AMIDON

2.1. Définitions

Nous rappelons que le taux d'humidité d'un produit est donné par :

$$Th = \frac{\text{poids d'eau}}{\text{poids de produit sec}} \times 100$$

tandis que la concentration en eau de ce même produit est égale à

$$x = \frac{\text{poids d'eau}}{\text{poids de produit sec + poids d'eau}} \times 100$$

./.

2.2. Etudes antérieures

DOREE et HEALY (48) avaient remarqué que l'eau jouait un rôle important au cours de l'ozonisation de la cellulose. Ils ont montré que le maximum de dégradation était obtenu quand le taux d'humidité de la cellulose était compris entre 45 et 50 %.

L'hydratation complète de la cellulose nécessi e théoriquement 3 molécules d'eau pour 1 groupe glucosidique, donc 54 g H_2O pour 162 g de cellulose, ce qui correspond à unTh = 33 %. Ces auteurs ont pensé qu'en dessous de 33 %, l'eau est largement utilisée dans l'hydratation des groupes hydroxyles et favorise l'oxydation par le gaz ozone en gonflant la fibre. Puis au dessus de cette valeur, l'hydratation étant complète, l'eau supplémentaire remplit les espaces intermicellaires et l'agent oxydant devient une solution de $O_3 + O_2$ dans l'eau qui ralentit l'attaque.

Pour l'amidon, aucune étude semblable n'a été faite dans ce domaine d'humidité allant de Th 0 à Th 250.

SZYMANSKI (7) travaille nettement en dehors de ce domaine puisqu'il ozonise des suspensions d'amidon dont la concentration en eau varie entre 65 et 85 % c'est-à-dire exprimée en Th 180 et 570 % respectivement. Il remarque qu'en diluant la suspension, donc en passant de 65 à 85 % d'eau le taux de fonctions carbonyles augmente.

2.3. Principe de notre étude

A Partir de ces données, nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette question en faisant varier la concentration en eau de 0 à 100 % (ou du moins à une valeur très voisine).

./.

Suivant la concentration en eau, deux appareils différents ont été utilisés.Entre 0 et 55 % d'eau (Th 0 à 122 respectivement)l'amidon plus ou moins humide est place sur un verre fritte à l'intérieur d'un réacteur démontable en 2 parties (figure 5).

Entre 64 et 100 %, l'amidon a été mis en suspension dans l'eau dans un barboteur placé sur un agitateur magnétique.

Les ozonisations ont été poursuivies durant 3 h à ces différentes concentrations.Comme précédemment, à la fin de chaque oxydation, nous avons filtré et lavé l'oxyamidon à l'eau.

Pour chaque concentration, nous avons dosé les fonctions carboxyles, carbonyles et peroxydes.Le filtrat (ou l'eau de lavage) a également été conservé ; son acidité et son pouvoir oxydant ont été dosés.

2.4. Allure générale de l'oxydation

L'amidon entièrement sec n'est pratiquement pas attaqué par l'ozone même après une durée de plusieurs heures de traitement.

En présence de traces d'humidité l'attaque est rapide et augmente régulièrement en fonction de la concentration en eau.Pour une concentration en eau comprise entre 35 et 45 %, l'attaque passe par un maximum.On constate également que pour cette concentration, l'amidon présente un gonflement maximum.

Dès que la concentration en eau dépasse cette valeur on constate une diminution rapide de l'attaque jusqu'à 55% environ de concentration en eau.

De 55 à 80 %, il semble que l'oxydation passe par un minimum.

Puis au fur et à mesure que l'on dilue la suspension de fécule (de 80 à 99 % d'eau),l'oxydation augmente de nouveau très rapidement.

./.

2.5. Résultats

2.5.1. Oxyamidons

Dans le tableau 9, nous avons regroupé tous les résultats des dosages effectués sur les oxyamidons.

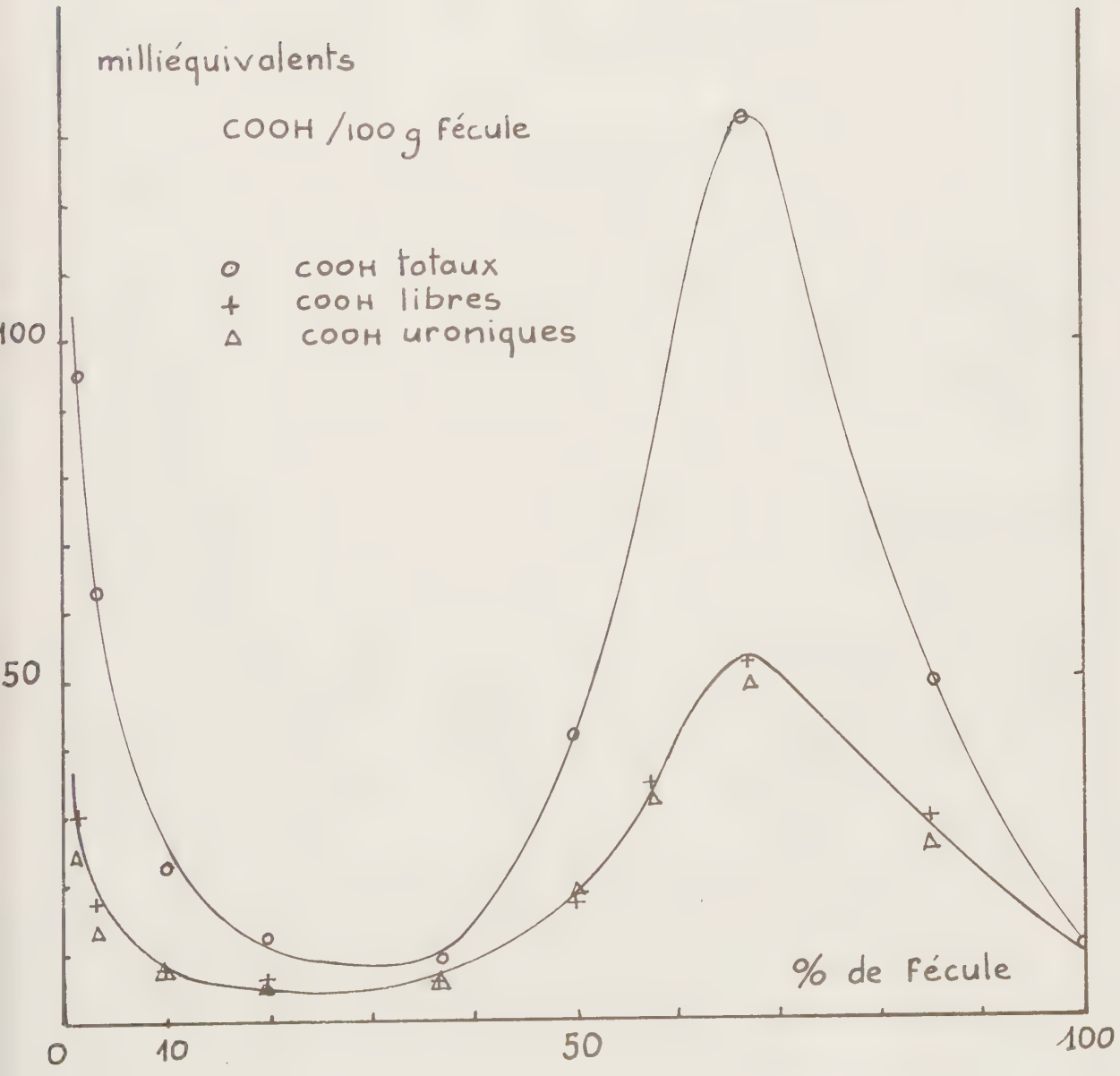
T 9 - INFLUENCE DE L'EAU

Concentration de fécule %	m.éq. OOH/100g	m.éq.COOH totaux/ 100 g	m.éq. COOH libres/ 100g (méth. d'échan.	m.éq.COOH uroniques 100 g	m.éq. $-C\overset{O}{\underset{H}{}}$ en C_6/100 g	m.éq. >C=O/ 100 g	nombre de coupures	Indice de ferricyanure
1,6	4,8	95	30	26	7	40	36	100
3,3	3,4	63	17,5	13	5,5	20,5	26	55
10		22	8	8	5	7,5	20	10
20		13	6,5	6	3	7	6,5	
30	0,5							
36,7		9	5,5	7	1	7	2	5,5
50	1,5	42	17	19	1		4,3	30
56	13							
58	14,7	84	34	41	8	12	28	80
64	12							
67	9,5	133	52	48	21,5	44,5	10	104
85	1,5	49	29	24	3	19	0,4	43
100	0	10	8,5	12	0	0	0	0

./.

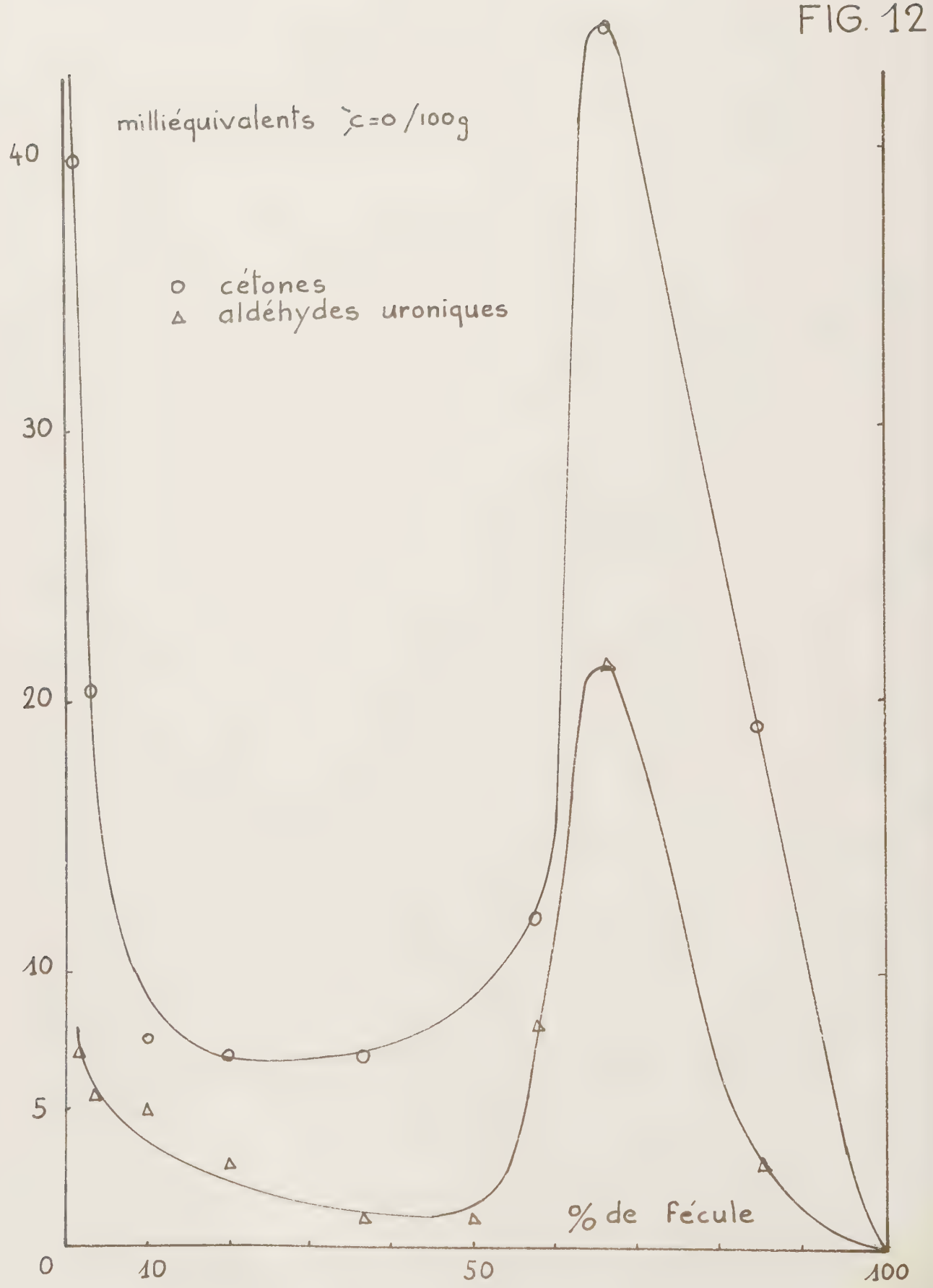
FONCTIONS ACIDES

FIG. 11



FONCTIONS CARBONYLES

FIG. 12



Les fonctions acides ont été représentées graphiquement sur la figure 11. Les COOH libres ont uniquement été dosés par la méthode d'échange de Fleury-Schneider. Cette méthode a été choisie parce que d'une part elle est très rapide et d'autre part elle semble être beaucoup plus spécifique que les autres citées précédemment.

Nous remarquons que les taux d'acides libres sont voisins des taux d'acides uroniques, ceci bien entendu pour une durée d'ozonisation de 3 h, mais pour des durées plus importantes, nous avons remarqué que les COOH libres augmentaient plus rapidement que les COOH uroniques. Cette différence est alors nettement plus marquée pour les fortes dilutions, c'est-à-dire quand on ozonise des suspensions d'amidon de plus en plus diluées.

La proportion d'acides libres par rapport aux acides totaux est d'environ 33 % quand on travaille avec des suspensions diluées (concentration de fécule inférieure à 10 %) mais est nettement plus forte quand on ozonise dans le réacteur et atteint 60 % quand la concentration en fécule est de 85 %.

Le taux de fonctions cétones est très voisin du taux d'acides libres (figure 12).

Le taux d'aldéhydes totaux a été trouvé semblable au taux d'aldéhydes uroniques. Pour une concentration de fécule à 67 %, correspondant au maximum de la courbe (figure 12), le rapport $\frac{\text{cétone}}{\text{aldéhyde}}$ est le plus faible et vaut 2.

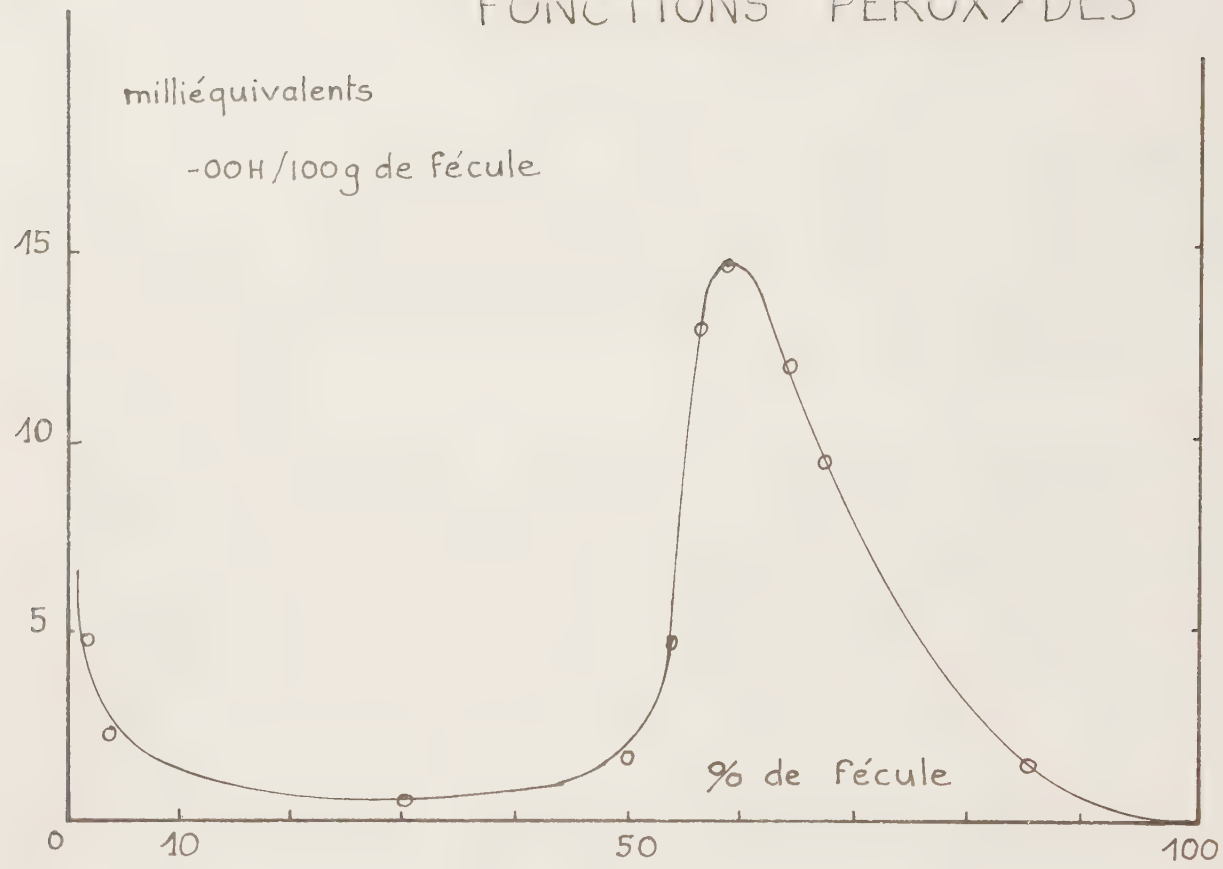
Il est intéressant de noter que le taux de peroxydes (figure 13) est du même ordre de grandeur que le taux d'aldéhydes.

L'hydrolyse de l'amidon est très forte quand l'ozonisation a lieu en suspension aqueuse (figure 14).

./.

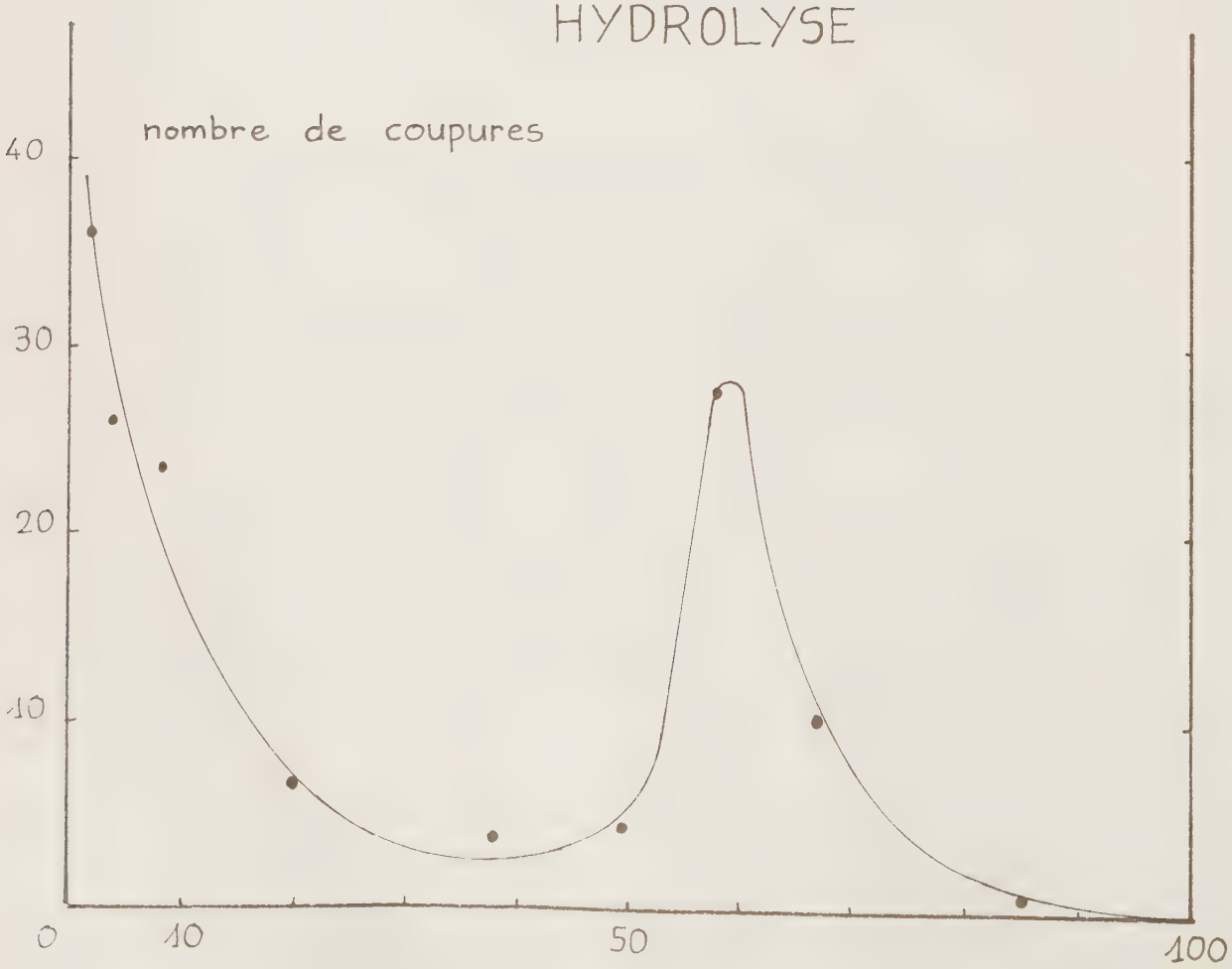
FONCTIONS PEROXYDES

FI



HYDROLYSE

FIG



2.5.2. Filtrat

Comme il fallait s'y attendre, nous obtenons des valeurs relativement élevées pour les taux d'acides et de peroxydes quand l'ozonisation est faite sur des suspensions d'amidon. Au contraire, en ozonisant dans le réacteur et après lavage à l'eau de l'oxyamidon, nous constatons que cette eau de lavage ne contient que très peu de produits de dégradation (tableau 10).

T 1 0 - FILTRAT

Concentration en fécule en %	m.éq. COOH/100 g de fécule engagée	m.éq.OOH/100 g de fécule engagée
1	40	9
3,3	25	5,5
10	7	2
20	2	1
36,7	0,8	1
50	4	1,5
58	6	3
68	10	3,5
85	4	1,5
100	0	0

2.5.3. Interprétation des résultats

Nous constatons qu'en ozonisant l'amidon en suspension très diluée (1 % d'amidon) ou en présence de 35 % d'eau (concentration en amidon de 65 %), nous obtenons sensiblement les mêmes valeurs pour les taux d'acides totaux, libres, uroniques, le taux de cétones et pour l'indice de ferricyanure.

./.

Pour les fonctions peroxydes et aldéhydes, cette égalité n'est pas vérifiée ; ces fonctions sont trois fois plus importantes en ozonisant la fécule à la concentration de 65 % qu'à 1 %(voir figures 11,12,13).

Donc, l'ozonisation de l'amidon en suspension dans l'eau est relativement peu propice à la création de groupes peroxydes ; pour une concentration de 1 % en amidon, on fixe 5 m.éq. de peroxydes/100 g alors que pour une concentration de 65 % on en fixe 15.

Comme nous le montrerons par la suite, la stagnation des peroxydes dans l'eau provoque leur décomposition de façon assez accélérée.Ceci permettra de comprendre ensuite pourquoi l'oxyamidon obtenu après ozonisation dans le barboteur est pauvre en groupes peroxydes.

D'autre part, l'examen des résultats concernant les dosages effectués sur le filtrat, nous permet d'affirmer que le grain d'amidon subit une "érosion" extrêmement poussée quand l'ozonisation a lieu en suspension dans l'eau contrairement à ce qui se passe lors de l'ozonisation dans le réacteur où le grain d'amidon conserve sensiblement sa masse initiale tout en étant largement attaqué par l'ozone.

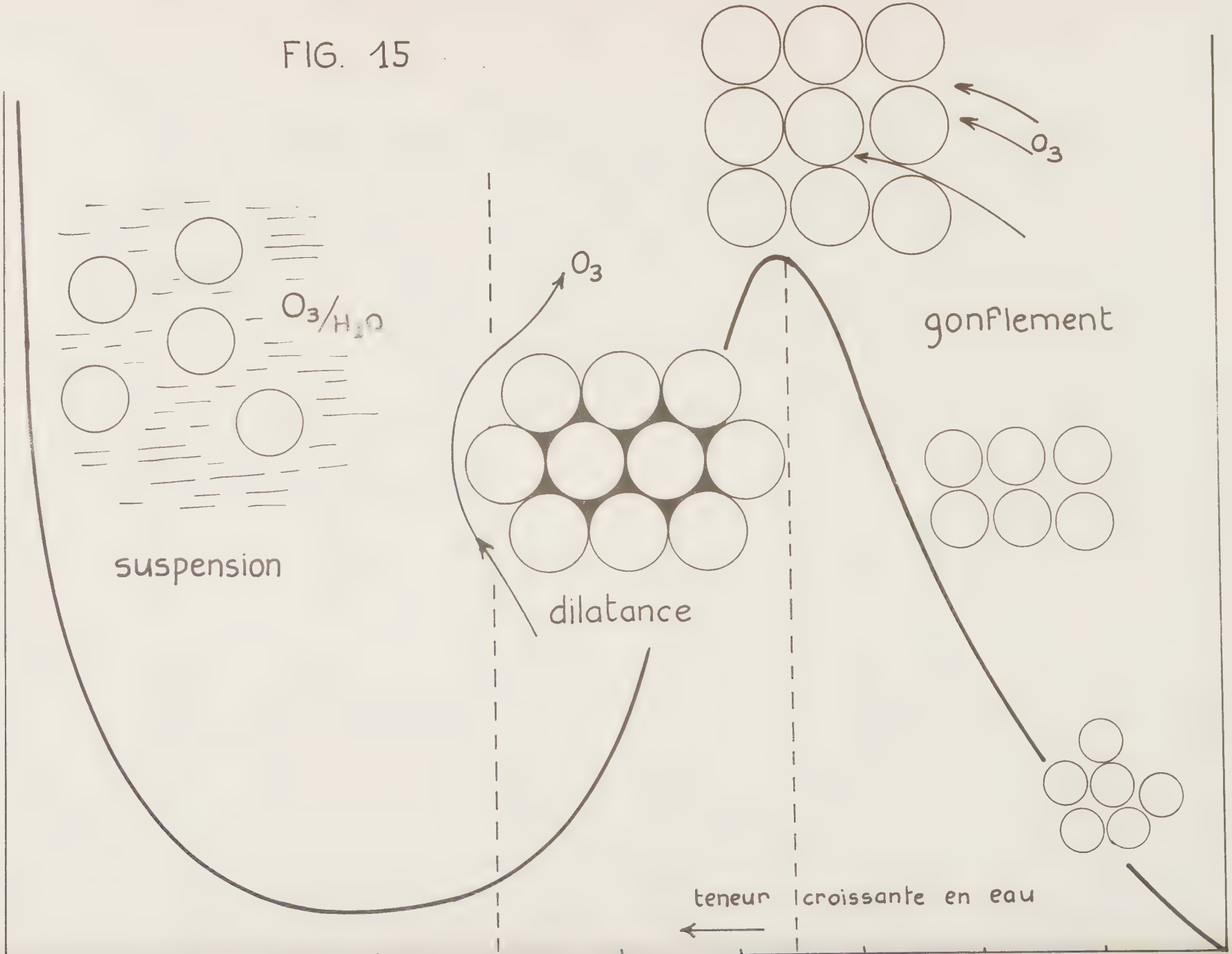
2.6. Explication théorique de l'allure générale de l'oxydation

Pour expliquer l'influence de l'eau sur l'allure générale de l'oxydation, nous distinguerons 3 zones de concentrations (voir figure 15) :

- la zone de gonflement : de 0 à 35 % d'eau en concentration
- la zone de dilatance : de 35 à 60 % d'eau
- la zone de suspension : de 60 à 100 % d'eau.

./.

FIG. 15


O_3
O_3/H_2O
O_3
gonflement
suspension
dilatance
oxydation
teneur croissante en eau

2.6.1. Zone de gonflement

Des études sur le gonflement des grains d'amidon dans l'eau à 25°C ont été faites par HELLMAN (49, 50). De ces travaux, il ressort que les grains de fécule de pomme de terre peuvent absorber jusqu'à 50 g d'eau par 100 g de produit sec. Cette absorption d'eau s'accompagne d'une augmentation du diamètre du grain de 12,7 %. Le volume maximal du grain correspondrait donc à une concentration en eau de 33,3 %, soit sensiblement en moyenne 9 molécules d'eau pour 2 unités de glucose. Evidemment, les domaines amorphes doivent fixer davantage d'eau que les parties plus ordonnées ; il est probable qu'une grande partie de cette eau soit liée par des liaisons "hydrogène" aux fonctions hydroxyles de l'amidon.

L'eau pourrait jouer un double rôle au cours de l'ozonisation :

- d'une part, par son action mécanique, elle se place entre les grains voire entre les chaînes macromoléculaires qu'elle sépare et permet ainsi à l'ozone d'y accéder ;

- d'autre part, il n'est pas exclu que l'eau ne joue pas également le rôle de catalyseur en activant l'ozone, ou tout simplement du fait de la dissolution de l'ozone dans l'eau, bien que la solubilité soit faible.

Etant donné que les 2 paramètres : teneur en eau et augmentation du volume du grain, sont liés ainsi que l'a montré HELLMAN, il nous est malheureusement impossible pour l'instant de dire quelle est la contribution exacte de chacun d'eux à la cause entraînant la variation de la réactivité de l'amidon à l'ozone.

Il nous paraît d'autre part également comme certain que le volume du grain initial puisse modifier l'allure de l'oxydation.

Les grains d'amidon de pomme de terre sont de tailles variables pratiquement entre 5 et 100 µm de diamètre. Il serait intéressant d'un point de vue purement scientifique, de mettre en évidence l'influence de la taille des grains sur l'accessibilité à l'ozone en relation avec les teneurs en eau.

./.

Toutefois,cette étude supposerait la séparation selon des classes de taille, mais ce fractionnement est très délicat et surtout très long. Nous y avons renoncé car en pratique, il est impensable de songer à l'appliquer à grande échelle.

En fait, dans le domaine de teneur en eau correspondant à ce que nous appelons "zone de gonflement", les grains d'amidon se trouvent plus ou moins régulièrement empilés et forment un ensemble poreux où l'ozone gazeux peut circuler et attaquer l'amidon.

2.6.2. Zone de dilatance

En partant de l'amidon à 35 % d'eau (en concentration) et en continuant à rajouter de l'eau, celle-ci ne pénètre pas davantage à l'intérieur des grains saturés en eau, mais se place comme un lubrifiant autour des grains gonflés.Ceux-ci peuvent alors facilement glisser les uns sur les autres et puisqu'ils sont plus denses que l'eau, ils se tassent pour former des couches emboîtées les unes dans les autres, cette structure est à l'origine du phénomène de la dilatance.

Dans cette pâte dure, ainsi formée, les grains d'amidon gonflés occupent 74 % du volume, le reste étant de l'eau insérée dans les espaces libres situés entre les grains.

La pénétration de l'ozone à l'intérieur de cette structure est pratiquement impossible et l'expérience montre que l'oxydation diminue au fur et à mesure que cette nouvelle structure s'étend à l'ensemble de l'échantillon.

2.6.3. Zone de suspension

En diluant la pâte précédente, contenant 60 % d'eau et en l'agitant fortement, on arrive à soulever les différentes couches et à former une suspension de plus en plus mobile.L'agitation est aisée quand la suspension est très diluée (concentration en amidon inférieure à 10 %).

./.

L'ozone qui barbote dans la suspension se dissout en partie dans l'eau. A une température donnée, la concentration C de l'ozone dans l'eau est donnée par :

$$C = RCo$$

Co = concentration de l'ozone dans le gaz $O_3 + O_2$

R = 0,25 (à 25°C)

Cet Co étant exprimées en mg/l dans l'eau et dans le gaz respectivement.

Pour faire varier la concentration dans le barboteur, on peut opérer de deux façons :

- soit garder toujours le même poids d'amidon et faire varier uniquement le poids d'eau,
- soit fixer le poids d'eau et faire varier le poids d'amidon.

Nous avons opéré successivement suivant ces deux manières. Il est important de noter que le résultat de l'oxydation dépend bien du rapport $\frac{\text{amidon}}{\text{eau}}$ et non pas du poids d'amidon uniquement. Ceci nous montre que l'ozone est en excès dans la suspension même quand la concentration en amidon est très forte.

On constate expérimentalement que l'oxydation subie par l'amidon varie dans le même sens que le rapport $\frac{\text{poids d'eau}}{\text{poids d'amidon}}$ ou aussi, puisque la quantité d'ozone dissoute est proportionnelle au poids d'eau, comme le rapport $\frac{\text{quantité d'ozone dissous}}{\text{poids d'amidon}}$.

LEBEL (51) en ozonisant du polystyrène dans le tétrachlorure de carbone avait également trouvé que la quantité d'ozone fixée en un temps donné par unité de polystyrène est d'autant plus grande que la solution est plus diluée.

D'autre part, du fait de l'agitation de la suspension, la croûte extérieure du grain d'amidon peut passer facilement en solution, car elle est dégradée en premier (en dérivé carboxylique) et permet ainsi au réactif oxydant d'attaquer une nouvelle surface.

./.

2.7. Intérêt de l'ozonisation dans la zone de gonflement

Les industries papetière et textile utilisent des quantités de plus en plus importantes d'oxyamidon. La préparation classique de ces produits nécessite entre autre de l'hydroxyde de sodium, du chlore, une grosse quantité d'eau et une installation fort complexe de réacteurs, de filtres et d'échangeurs de chaleur.

L'ozonisation de l'amidon correspondant à la zone de gonflement (que nous appellerons "ozonisation à sec" par opposition aux méthodes classiques d'oxydation en suspensions aqueuses), serait une solution très séduisante pour la préparation des oxyamidons.

2.8. Examen microscopique de l'amidon ozonisé

Les photos 1 et 1' représentent des grains de fécule native grossis 250 et 1125 fois respectivement.

L'examen microscopique de la fécule ozonisée dans le réacteur durant 3 h à la concentration de 58 % nous révèle que l'attaque est localisée en certains endroits du grain ; chacun d'eux porte une ou plusieurs traces (voir photos 2 et 2').

Par contre, les grains d'amidon ozonisés dans le barboteur durant 3 h à la concentration de 1,6 % ont subi une "érosion" sur toute la surface (photos 3 et 3').

3. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES AMIDONS OZONISES

3.1. Introduction

Pour une utilisation rationnelle des oxyamidons dans l'industrie il est necessaire de connaître leur comportement rhéologique à des concentrations relativement elevées.

Pour pouvoir effectuer une caractérisation rhéologique, il est indispensable au préalable, de fixer rigoureusement un mode de preparation standard de l'empois d'amidon. Nous avons effectué celle-ci dans l'appareil mis au point par SCHULTZ (52) et nous avons suivi le mode opératoire indiqué par cet auteur. A savoir :

- entrée dans le cuiseur de la suspension à 3,3 % de produit sec à la température de 45°C,

- montée en température à raison de 2°C par mn, jusqu'à 95°C et palier durant 30 mn à cette température.

L'empois a été caractérisé à 70°C dans un viscosimètre à cylindres coaxiaux (Rhéomat 15 de la firme CONTRAVES) dont le rapport des rayons $\frac{R}{r}$ est égal à 1,058.

Ce viscosimètre fournit les valeurs de la contrainte τ supportée par le liquide en fonction de la vitesse de cisaillement imposée D.

SCHUTZ (53) a montré que le comportement rhéologique des empois d'amidon était décrit de façon très satisfaisante par la relation :

$$\log \tau = a \log D + \log K \qquad (1)$$

$$\text{ou } \tau = KD^a \qquad (1')$$

La paramètre "a" dépendrait essentiellement du degré d'hydrolyse, alors que "K" varie avec le degré d'hydrolyse et avec la concentration.

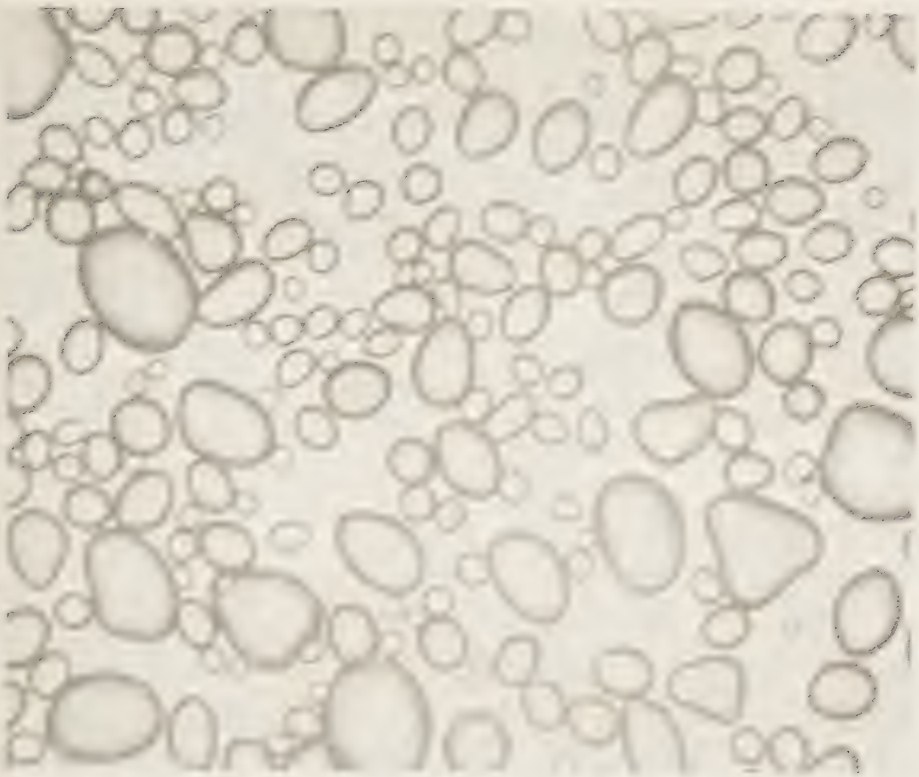
L'hydrolyse progressive à l'acide chlorhydrique (53), si elle a permis de mettre en évidence la variation considérable de "a" avec le degré d'hydrolyse n'a cependant pas conduit à une relation simple entre"a" et K.

NEDONCHELLE (54) en étudiant le comportement rhéologique des empois d'amidon a 20 % en cours de rétrogradation, a pu vérifier expérimentalement que "a" et K étaient liés par la relation :

$$\text{Log } K = \log \tau_o - a \log Do \qquad (2)$$

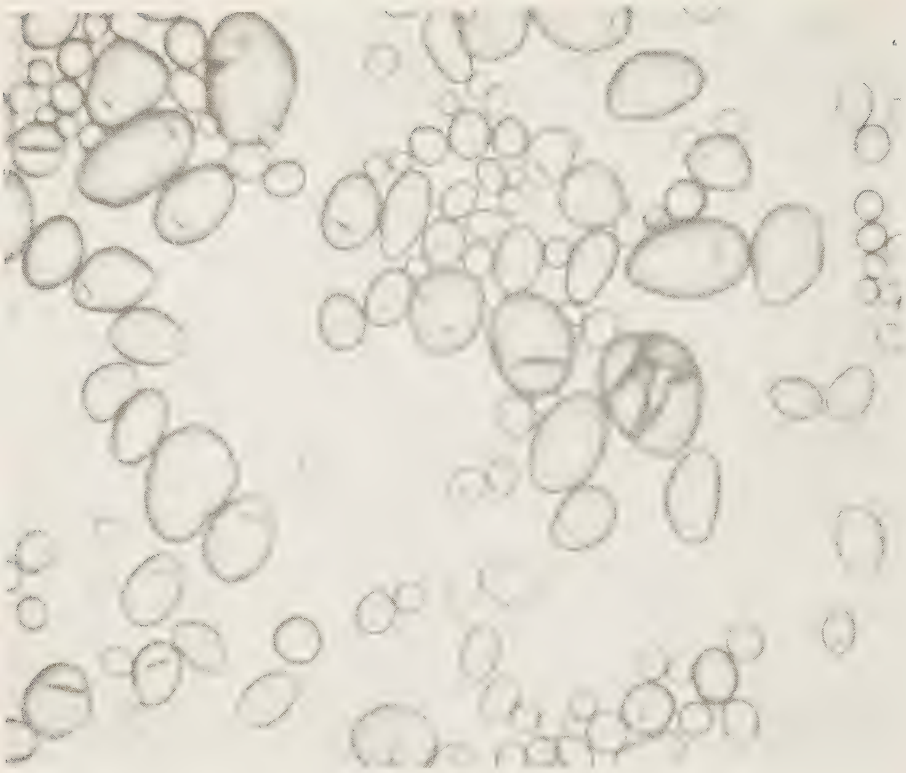
Les rhéogrammes ainsi obtenus, forment un réseau de droites d'équation : $\log \tau - \log \tau_o = a (\log D - \log Do)$ (3)
et passent par un point fixe M de coordonnées log Do, $\log \tau_o$.

Au cours de la rétrogradation, les molécules d'amylose en solution dans l'eau s'associent entre elles par des liaisons "hydrogène". On constate au fur et à mesure que cette association augmente, que la pente des droites diminue.



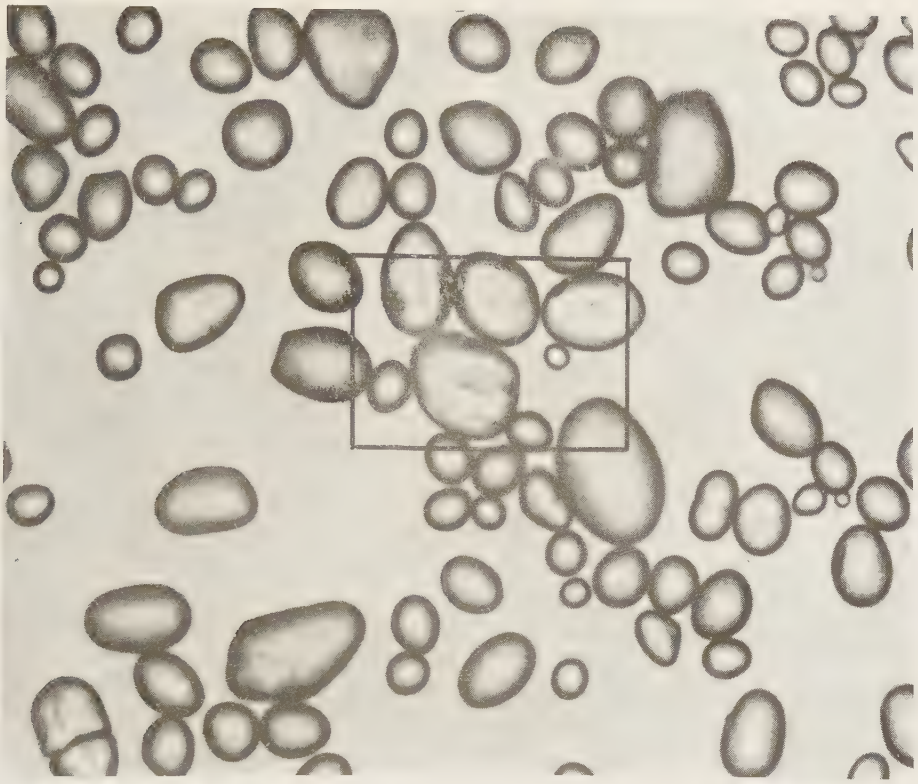
1
Fécule native
G=250

1'
Fécule native
G=1125

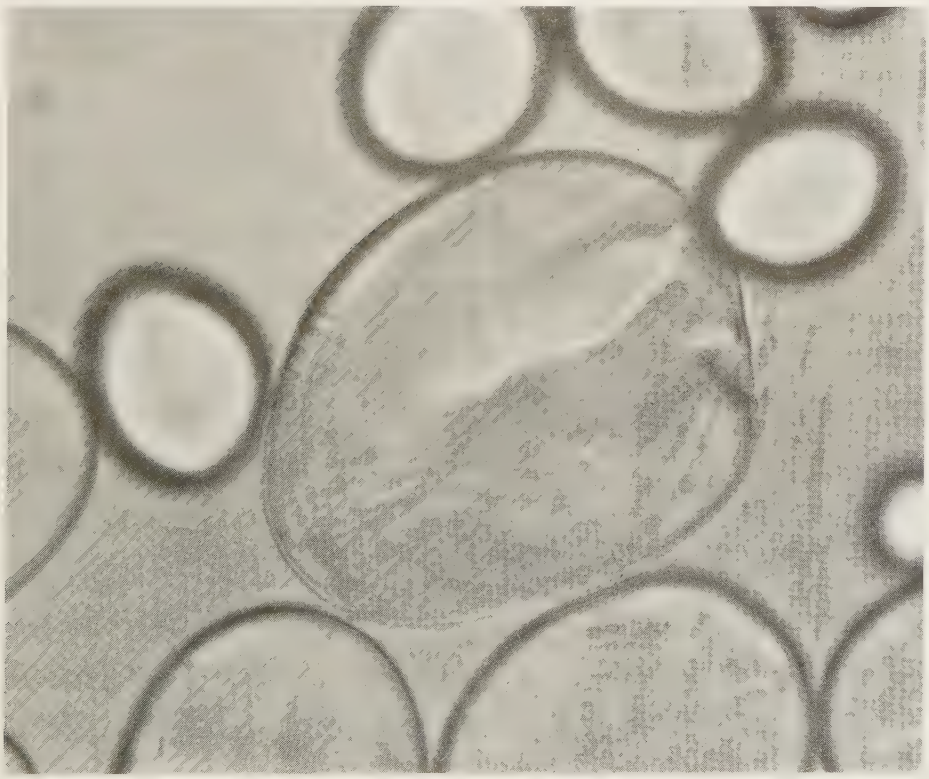


2
Fécule ozonisée 3h à 58 %
G=250

2'
Fécule ozonisée 3h à 58 %
G=1125



3
Fécule ozonisée 3h à 1,6 %
G=250



3'
Fécule ozonisée 3h à 1,6 %
G=1125

La relation (3) peut donc également s'écrire :

$$= \left(\frac{D}{D_o}\right)^a \qquad (4)$$

Cette relation a l'avantage par rapport à (1') de présenter une homogénéité dimensionnelle entre les variables τ et D.

3.2. Résultats

Nous avons essayé de vérifier si une relation semblable à (2) existait pour l'amidon ozonisé.

Pour cela nous avons ozonisé l'amidon durant des temps très courts, inférieurs à 6 mn, et nous avons caractérisé l'empois formé après la cuisson.

La figure 16 montre l'allure des rhéogrammes en coordonnées doublement logarithmiques.

Nous constatons que la pente "a" augmente fortement avec la durée d'ozonisation. Pour une durée de traitement comprise entre 4 et 5 mn, l'empois passe par un comportement newtonien ; la pente prend en effet la valeur égale à 1.

Dans le tableau 11, nous avons relevé les valeurs de a et de K pour chacune des droites.

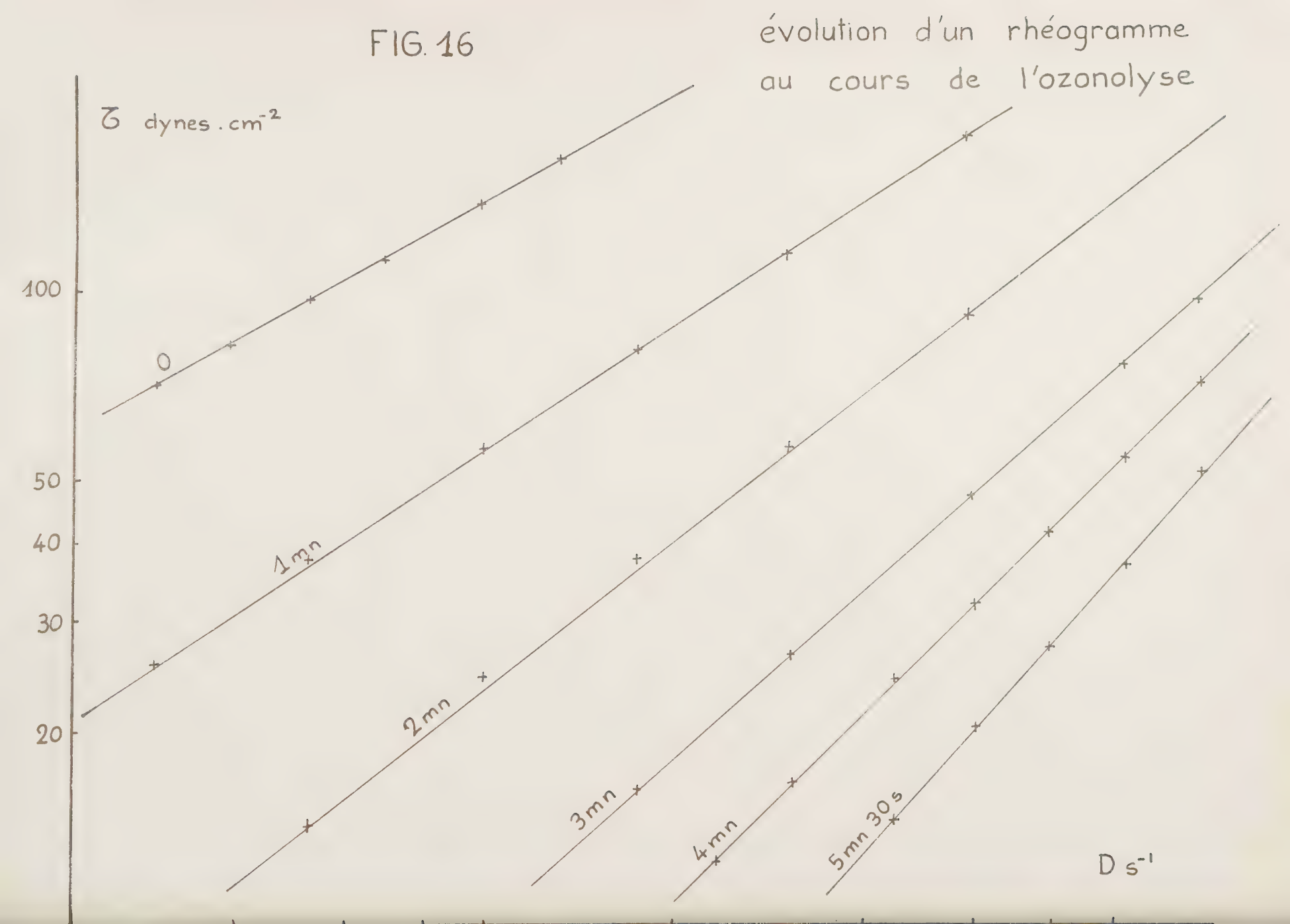
[illegible]OLOGIE DES OXYAMIDONS

Durée d'ozonisation en mn	a	K
0	0,51	26
1	0,67	4,5
2	0,77	1,1
3	0,87	0,32
4	0,98	0,12
5,5	1,11	-

./.

FIG. 16

évolution d'un rhéogramme au cours de l'ozonolyse



Si à partir des valeurs de K et "a" obtenues, on représente les variations de log K en fonction de "a", on obtient une relation pratiquement linéaire (fig. 17).

Le point de rencontre (par extrapolation)M, correspondant aux droites descriptives de l'évolution du rhéogramme au cours de l'ozonisation a pour coordonnées dans notre cas considéré :

$$\tau_o = 10.000 \quad \text{dynes/cm}^2$$
$$Do = 100.000 \ s^{-1}$$

Les droites représentatives du comportement rhéologique de l'empois (fig.16) tournent autour du point M (fig.18) et l'on peut donc constater que l'expérience vérifie bien la validité de l'équation :

$$\tau = \tau_o \left(\frac{D}{Do}\right)^a$$

3.3. Conclusion

Il apparaît qu'il existe une cetaine continuité dans le comportement rhéologique entre les empois d'amidon hydrolysés et les empois rétrogradés.

En admettant que l'empois d'amidon soit formé par un ensemble d'unités hydrodynamiques, chaque unité étant formée par des macromolécules liées à de l'eau de solvatation, le paramètre "a" serait fonction de la taille de ces particules.

"a" augmente par hydrolyse acide ou par dégradation à l'ozone.Une particule donnant donc naissance à plusieurs petites particules.

Lors de la rétrogradation le phénomène contraire se passerait.

Le point M de coordonnées log τ_o , log D_o serait une fonction du rapport $\frac{\text{volume total}}{\text{volume occupé par les particules}}$.

A concentration initiale en amidon donnée et à une température fixée, ce rapport serait constant et ne varierait pas au cours d'une rétrogradation ou d'une hydrolyse.

./.

FIG. 17

établissement d'une relati
entre "a" et K

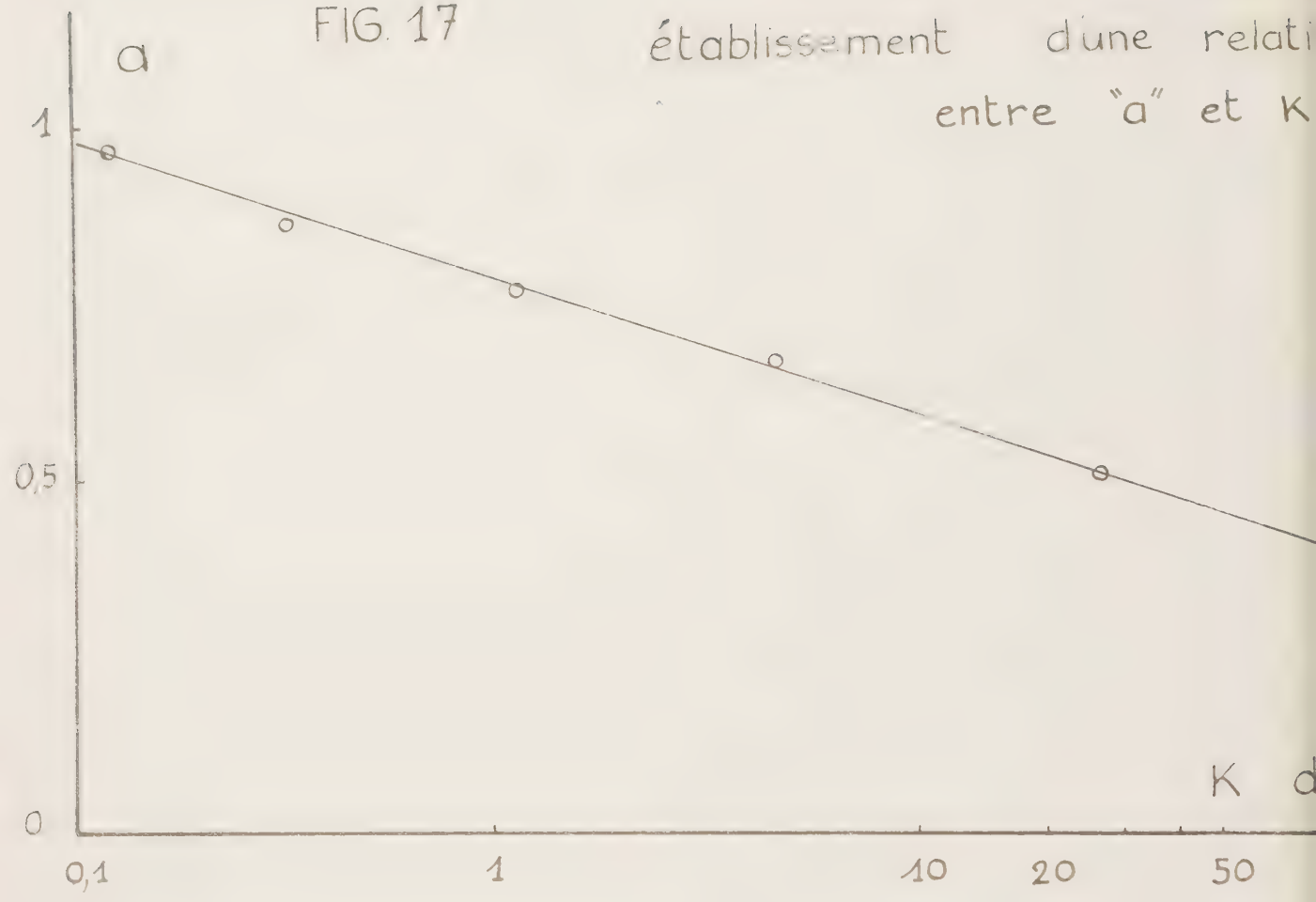
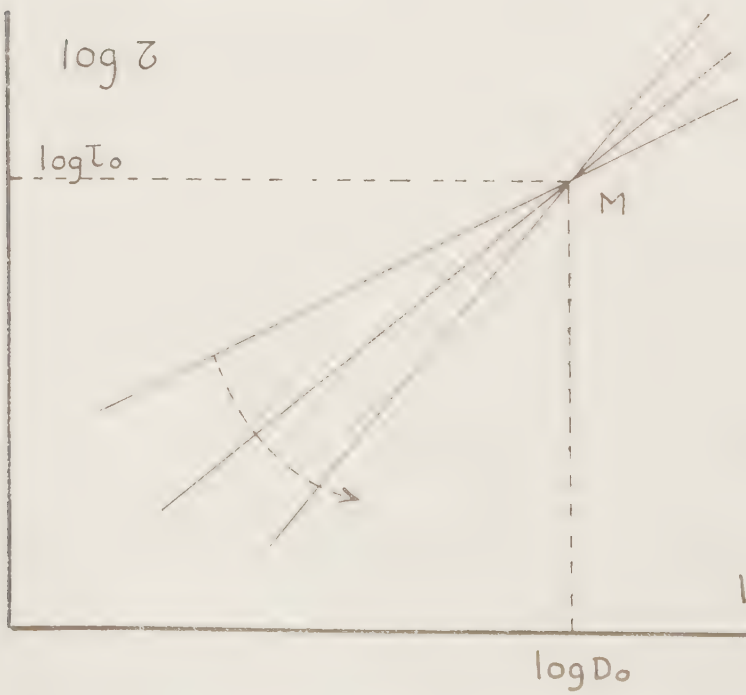


FIG. 18

rotation du
rhéogramme pend
l'ozonolyse



4. DECOMPOSITION DES PEROXYDES

La décomposition des peroxydes fixés sur les produits macromoléculaires ozonisés est très mal connue.

LEBEL (55) au cours de son travail sur l'ozonisation du polystyrène a étudié la cinétique de décomposition thermique de l'ozonide de polystyrène. Les trois facteurs les plus importants au cours de cette décomposition seraient :

- la température,
- la concentration du polymère dans le solvant,
- le DP du polystyrène.

Dans le but de pouvoir utiliser ultérieurement l'amidon peroxydé plus rationnellement, nous avons examiné l'influence de ces trois paramètres

Dans le cas qui nous intéresse, le problème est bien sûr beaucoup plus complexe que dans le cas du polystyrène puisque la décomposition des peroxydes d'amidon se fait en milieu hétérogène, en présence d'eau. L'étude cinétique de cette décomposition serait certes très intéressante, mais ceci nous entraînerait dans des considérations qui nous éloigneraient du but que nous nous sommes proposés d'atteindre.

4.1. La température

La température est de loin le facteur le plus important dans la décomposition des peroxydes.

Nous avons préparé une série d'échantillons d'amidon ozonisés et nous les avons laissés reposer en présence de 42 % d'eau (amidon lavé et filtré) à des températures variant de - 15°C à 100°C. En fonction du temps, nous avons prélevé les échantillons et dosé les peroxydes.

Le tableau 12 indique le taux en centièmes, par rapport au taux initial, des peroxydes encore présents sur l'amidon.

./.

T 12 - DECOMPOSITION DES PEROXYDES (Influence de la température)

(taux en centièmes des peroxydes résiduels)

Température / durée en h	- 15°C	20°C	50°C	100°C
4				7 %
6		87 %	80 %	0
22	100 %	57 %		
25			36 %	
55		34 %		
96	100 %	23 %	13 %	

Nous avons vérifié qu'à - 15°C les peroxydes ne sont pas décomposés même après un temps de repos très important.

A 100°C, la décomposition est très rapide, quelques heures suffisent pour détruire entièrement toute activité oxydante.

4.2. Influence de la concentration en eau

Nous avons préparé une série d'échantillons ozonisés contenant initialement 7,8 m.éq.de peroxydes par 100 g. Nous les avons laissés stagner à 20°C en présence d'eau à 3 concentrations différentes.En fonction de la durée de stagnation, nous avons fait des prélèvements dans les 3 séries et après avoir filtré et lavé chaque échantillon à l'eau, nous avons dosé les peroxydes d'une part sur l'oxyamidon et d'autre part dans le filtrat.

Les résultats rassemblés dans les tableaux 13,14 et 15 sont traduits en courbes sur les figures 19 et 20.

./.

T 13 - DECOMPOSITION DES PEROXYDES
(concentration 58% en amidon et 42 % en eau)

Durée de stagnation en heures	m.éq.OOH/100g sur oxyamidon	m.éq.OOH/100 g dans filtrat
0	7,8	
0,75		0,9
2,5	5,6	1,3
16	3,0	1,3
23,5	2,5	1,0
45	2,2	0,8
70	2,0	0,5

T 14 - DECOMPOSITION DES PEROXYDES
(concentration 9,3 % en amidon et 90,7 % d'eau)

Durée de stagnation en heures	m.éq.OOH/100 g sur oxyamidon	m.éq.OOH/100g dans filtrat
0	7,8	
0,5	6,2	1,6
3,5	4,8	
8	2,4	2,7
20	2,0	4,0
43	0,6	3,4

T 15 - DECOMPOSITION DES PEROXYDES
(concentration 1,5 % en amidon et 98,5 % d'eau)

Durée de stagnation en heures	m.éq.OOH/100g sur oxyamidon	m.éq.OOH/100g dans filtrat
0	7,8	
7	2,0	2,9
18	1,0	3,6
20	1,0	4,4

./.

DECOMPOSITION DES PEROXYDES

FIG. 19

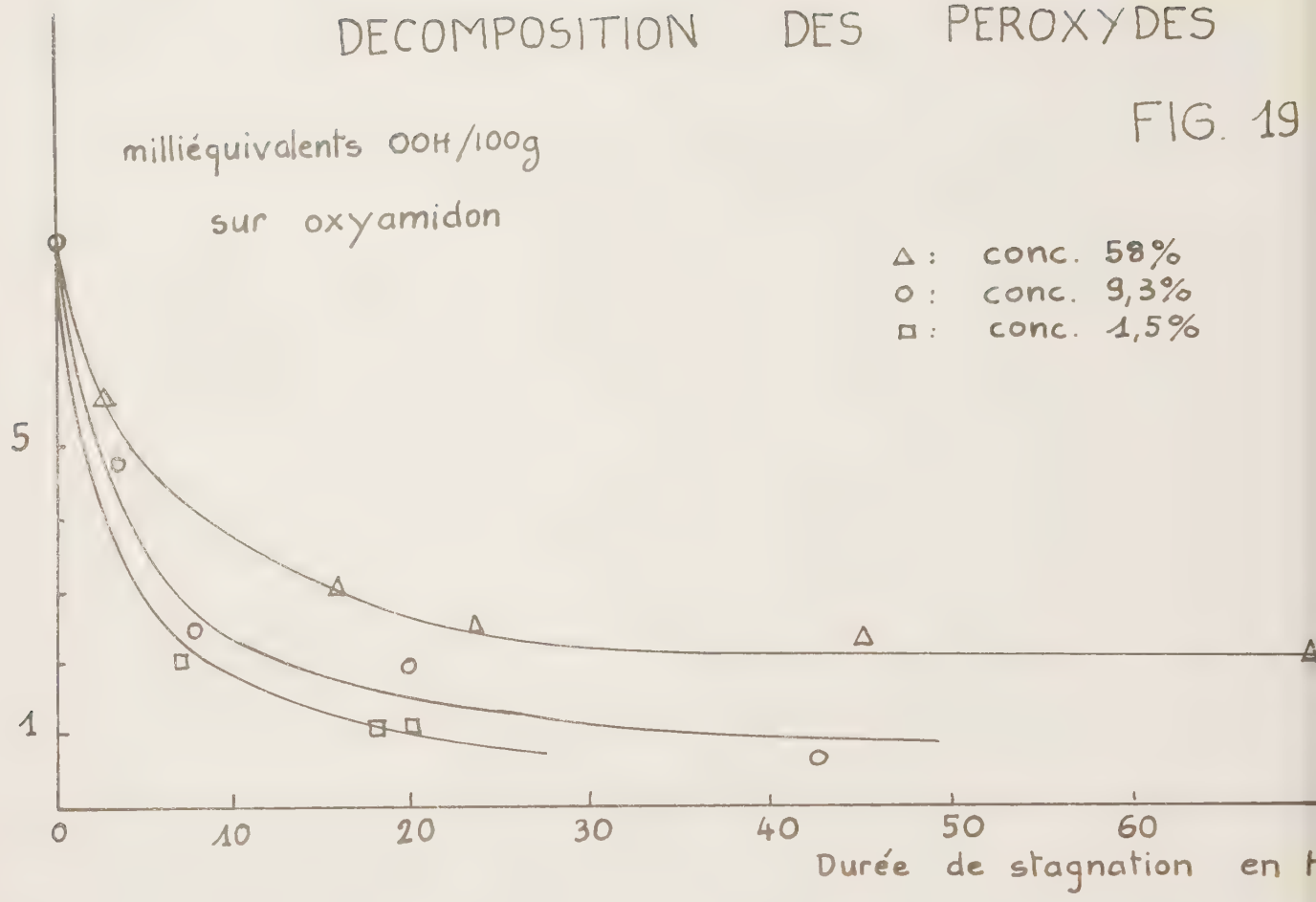
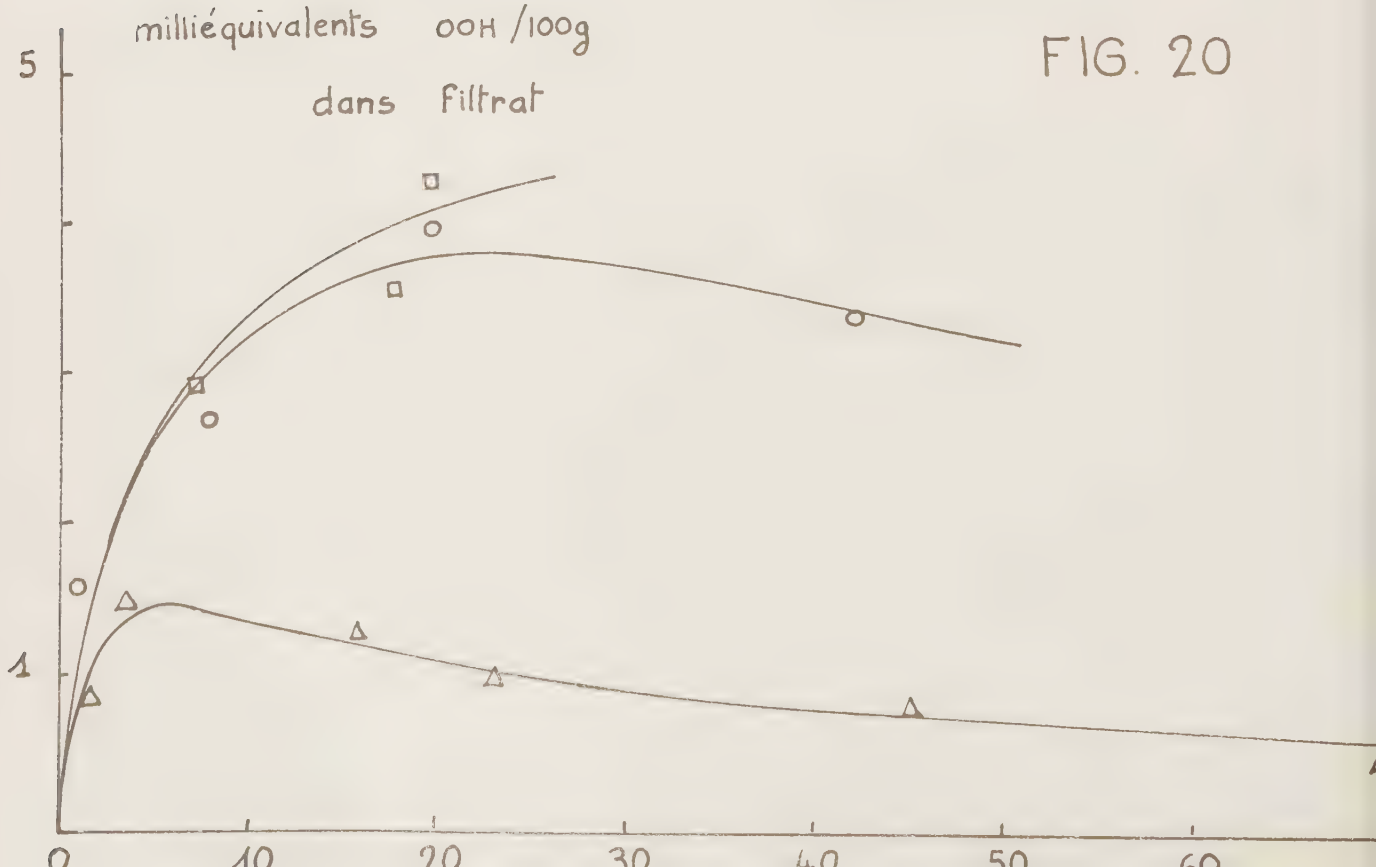


FIG. 20



La décomposition est d'autant plus rapide que l'oxyamidon est plus dilué. L'activité passe en partie dans le filtrat, sans doute sous forme d'eau oxygénée.

En suspension très diluée (1,5 à 10 %), la décomposition des peroxydes est nettement plus importante que sur la fécule lavée et filtrée. Ceci permet alors d'expliquer pourquoi l'ozonisation dans le barboteur est moins propice pour l'obtention de peroxydes que l'ozonisation dans le réacteur.

L'eau oxygénée est elle-même détruite au cours du temps comme le montrent les maxima des courbes sur la fig.20.

4.3. Influence du DP

Nous avons également pu vérifier que la décomposition des peroxydes est d'autant plus rapide que l'oxyamidon est plus dégradé.

Nous avons préparé une série d'échantillons d'amidon ozonisés de plus en plus longtemps, nous les avons laissés reposer à la concentration de 58 % (en amidon) à 20°C durant 20 h. Dans le tableau 16, nous avons indiqué les résultats correspondants.

T 16 - DECOMPOSITION DES PEROXYDES

(Influence du DP)

Durée d'ozonisation en h	m.éq.OOH/100g sur oxyamidon initial	m.éq.OOH/100g après 20 heures	% de peroxydes/taux initial
1	5,4	3,1	57 %
2	8	2,6	32,5 %
4	14,3	4,1	29 %
15	16,3	2,4	15 %

./.

4.4. Conclusions

Les résultats acquis sur la décomposition des peroxydes nous serons très utiles pour la mise au point de notre méthode de greffage.En effet, pour donner aux peroxydes leur maximum d'efficacité, nous venons de voir que les paramètres température, concentration en eau,dégradation de la fécule, doivent être tenus dans certaines limites.

5.CONCLUSIONS GENERALES SUR L'OZONISATION

L'ozonisation de l'amidon conduit à un oxyamidon d'un type semblable à celui obtenu après traitement à l'hypochlorite de sodium.

La position la plus sensible à l'oxydation est le carbone 6, cependant, la réaction est beaucoup plus énergique qu'avec la cellulose puisque le cycle glucosidique s'ouvre :

- en 2-3 pour donner naissance à des acides libres,
- en 1-5 pour donner des esters.

L'analyse des fonctions carbonyles nous a montré qu'il apparaît surtout des cétones placées en 2-3.

Le taux d'aldéhydes est sensiblement le même que celui des peroxydes.

Les peroxydes, instables en présence d'eau, se décomposeraient en aldéhydes.Donc, au moment où l'on arrête le courant d'ozone, le taux d'aldéhydes sur l'échantillon est sensiblement nul.Les aldéhydes dosés par la suite ne proviendraient que de la décomposition des peroxydes fixés sur l'échantillon au moment de l'arrêt de l'expérience.

L'ozonisation de l'amidon à des concentrations variant de 0 à 100 % nous a permis de mettre en évidence le rôle important joué par l'eau.

Le comportement rhéologique des empois formés à partir des oxyamidons est parfaitement décrit par la relation :

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{D}{Do}\right)^a$$

Au cours de cette étude, nous avons mis au point une méthode de dosage des peroxydes d'amidon ; d'autre part, nous avons également montré que les acides libres situés sur l'oxyamidon pouvaient être dosés par la méthode de FLEURY-SCHNEIDER avec un appareil modifié.

V. GREFFAGE SUR L'AMIDON

Les peroxydes d'amidon obtenus après ozonisation sont instables et se décomposent suivant un mécanisme radicalaire accéléré par la chaleur. Ces radicaux, implantés le long de la macromolécule, peuvent initier la polymérisation et le greffage de certains monomères, notamment le styrène, le méthacrylate de méthyle.

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1.1. Purification des produits

Styrène : $CH_2 = CH - C_6H_5$

Le styrène est un liquide incolore qui polymérise facilement sous l'action de la chaleur, de la lumière et de nombreux agents chimiques.

Avant d'utiliser le produit commercial il est nécessaire d'extraire le stabilisant. Pour le purifier nous l'avons lavé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10 %. Puis l'hydroxyde de sodium est entraîné à l'eau et le styrène est alors séché sur chlorure de calcium et distillé sous pression réduite 10^{-2} torr à température ordinaire.

Méthacrylate de méthyle : $CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOCH_3$

Le méthacrylate de méthyle est un liquide qui bout à 101°C sous 760 mmHg.

Il est très sensible à l'action de la chaleur ce qui nécessite certaines précautions.

Notre produit, fourni par UGILOR, est stabilisé à l'hydroquinone. Pour éliminer ce stabilisant, nous avons distillé le produit commercial sous pression réduite.

./.

Benzène

Le benzène est séché sur chlorure de calcium, distillé sur copeaux de cuivre puis sur fil de sodium.

1.2. Technique du greffage

La technique généralement admise par les auteurs (20 à 24) ayant greffé des monomères sur l'amidon ozonisé consistait à faire éclater au préalable le grain d'amidon dans l'eau ou l'alcool à chaud.Le greffage s'effectuait sur un empois très dilué à 90°C et certains auteurs ajoutaient de l'eau oxygénée et des sels de fer.Ces procédés nous semblaient assez complexes et peu pratiques, aussi, à la lumière de ce que nous avons acquis sur la décomposition des peroxydes d'amidon, nous avons préféré utiliser une méthode beaucoup plus directe basée sur la diffusion du monomère dans le grain d'amidon gonflé à l'eau.

L'amidon ozonisé (5 g) est lavé à l'eau sur un verre fritté de porosité 3 dès sa sortie de l'ozoniseur.Après essorage le produit contient environ 42 % d'eau en concentration (Th = 72).On le ramène ensuite au taux d'humidité désiré en ajoutant ou en enlevant de l'eau.

L'oxyamidon est placé dans un ballon de 100 ml.On ajoute le monomère puis on chasse l'oxygène par un balayage à l'azote (5 mn suffisent)et on porte l'ensemble dans un thermostat après avoir bouché le ballon.

1.3. Elimination de l'homopolymère

Après la réaction de greffage, on élimine avec un solvant spécifique les produits qui ne sont pas fixés sur l'amidon, tel le monomère et l'homopolymère, par extraction en soxhlet à l'ébullition.

Dans les deux cas, pour le styrène et pour le polyméthacrylate de méthyle, nous avons utilisé le benzène.

./.

Ces opérations d'extractions sont effectuées jusqu'à poids constant du copolymère.Pour enlever le benzène, le séchage du copolymère s'effectue à l'étuve à 90°C.

On peut alors considérer comme greffé, le produit qui ne varie plus de poids.

Nous appellerons "pourcentage de greffage", le rapport :

$$P.G. = \frac{P_T - P_A}{P_I} \cdot 100$$

où P_T est le poids du copolymère après extraction et séchage

P_A est le poids d'amidon engagé.

Une autre valeur qu'il est intéressant de connaître, c'est le taux de conversion qui est égal au rapport :

$$\frac{\text{poids de polystyrène (greffé + homopolymère)}}{\text{poids de styrène engagé}} \cdot 100$$

2. POIDS MOLECULAIRE DES GREFFONS ET DE L'HOMOPOLYMERE

Pour connaître la longueur et le nombre des greffons fixés, il est nécessaire de les isoler du tronc macromoléculaire qui les supporte.

L'hydrolyse acide du copolymère laisse intact les greffons tout en dégradant complétement les chaînes d'amidon.Le polymère recueilli est dissous dans le benzène et reprécipité dans le méthanol.Il est séché dans le dessicateur à température ambiante durant quelques heures.

La détermination des masses moléculaires se fait par mesures viscosimétriques des solutions benzéniques de polystyrène ou de méthacrylate de méthyle.

L'homopolymère extrait au benzène est reprécipité dans du méthanol.La masse moléculaire est également obtenue par mesure de la viscosité intrinsèque de la solution benzénique.

./.

2.1. Poids moléculaire du polystyrène

Les mesures de la viscosité sont effectuées à 25°C dans un viscosimètre du type CANNON-UBBELOHDE.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est liée à la masse moléculaire $\overline{Mn}$ par la relation d'EWART et TINGEY (56).

$$[\eta] = 0,75 \times 10^{-4} \ (\overline{Mn})^{0,78}$$

$$\text{soit } \log \overline{Mn} = \frac{4,1249 + \log [\eta]}{0,78}$$

$\overline{Mn}$ étant la masse moléculaire moyenne en nombre du polystyrène.

2.2. Poids moléculaire du polyméthacrylate de méthyle

La viscosité intrinsèque du polyméthacrylate de méthyle mesurée à30°C dans le benzène est reliée à la masse moléculaire $\overline{Mn}$ par la relation de FOX (57)

$$[\eta] = 8,69. \ 10^{-5} \ \overline{Mn}^{0,76}$$

$$\text{ou } \log \overline{Mn} = \frac{4,0630 + \log [\eta]}{0,76}$$

3. GREFFAGE DU POLYSTYRENE

Des travaux récents effectués par IMOTO en 1966 et 1967 (58, 59,60) mentionnent la possibilité de greffer des acrylates et des méthacrylates sur la cellulose et la soie en l'absence d'initiateur . Ces résultats n'ont jusqu'à présent pas encore trouvé d'explication valable.

./.

Nous avons été surpris de constater que l'amidon également, même sans avoir subi de traitement à l'ozone, se prête au greffage du styrène.Après 3 jours d'extraction au benzène bouillant dans un soxhlet nous avons pu constater une augmentation de poids qui, traduite en pourcentage de greffage, peut atteindre 36 %.

On pourrait donc penser à juste titre que l'ozonisation préalable de l'amidon ne présente aucun intérêt pour le greffage ultérieur.En fait, il n'en est rien puisque dans les 2 cas, après ozonisation et sans ozonisation, on obtient une gamme de produits ayant des caractéristiques bien distinctes.

Nous avons étudié en détail les 2 modes de greffage.Il est certain que les deux mécanismes de greffage ne sont pas les mêmes.Pour mieux pouvoir nous en rendre compte, nous nous sommes proposés d'examiner l'influence de certains paramètres sur les 2 modes de greffage, notamment :

- la durée de greffage
- la durée d'ozonisation
- la température de greffage
- la concentration en eau.

3.1. Durée de greffage

3.1.1. Après ozonisation

L'étude en fonction de la durée du greffage a été réalisée en utilisant des échantillons de fécule ozonisés durant 2 heures à la concentration de 3,3 %.

Après filtration l'oxyamidon contient 42 % d'eau (ce qui correspond à Th = 72 %). Nous avons ajouté 20 cm3 de styrène et laissé réagir à 80°C au thermostat pendant des durées variables.La diffusion du styrène à l'intérieur du grain d'amidon se traduit par un gonflement important. La réaction de greffage a été arrêtée brutalement en portant le ballon dans de la glace.

./.

Après extraction au benzène de l'homopolymère, puis récupération du copolymère et hydrolyse acide de celui-ci, nous obtenons les résultats indiqués dans le tableau 17. Sur la figure 21 nous avons représenté les P.G. et sur la figure 22 les masses moléculaires des greffons correspondants.

T 17 - DUREE DE GREFFAGE (Après ozonisation)

Fécule ozonisée 2 h à 3,3 %, à 25°C
Greffage à 80°C, à Th = 72 %

Durée de greffage en heures	P.G. en %	$\overline{Mn}$ greffons	F.10^3	$\overline{Mn}$ homopolymère	Taux de conversion %
0,25	35,9	230.000	0,28	200.000	32
0,5	38,8	344.000	0,30	295.000	35
1	39,8	441.000	0,24	300.000	40
5	52,5	525.000	0,34	430.000	53
24	56	631.000	0,33	620.000	60
48	57	725.000	0,30	660.000	61

Le pourcentage de greffage augmente rapidement et après 5 heures de réaction, on atteint pratiquement un palier à 55% pour une masse moléculaire des greffons de l'ordre de 600.000.

La fréquence de greffage F, qui représente le nombre de chaînes greffées par équivalent de glucose (donc pour 162 g d'amidon) est sensiblement constante et égale à $0,30.10^{-3}$ quelle que soit la durée de greffage.

Ceci nous indique que le nombre de points d'attaches des greffons est fixé dès le début de la réaction de greffage.Le seul facteur qui fait varier le P.G. en fonction du temps c'est la longueur des greffons.

Si, comme nous pensons, les groupes peroxydes sont à l'origine des points de fixation des greffons nous remarquons qu'une partie seulement de ces peroxydes participe au greffage. En effet, dans nos conditions d'ozonisation utilisées, nous partions d'une fécule qui contenait 2,8 m.éq. de peroxydes par 100 g de fécule (ou bien 4,5 m.éq. par équivalent de glucose). On peut alors définir une efficacité "E" des peroxydes qui est égale au rapport du nombre de groupes peroxydes participant au greffage sur le nombre total de groupes peroxydes. Dans notre cas

$$E = \frac{0,30}{4,5} = 0,066$$

A peine 6,6 % des peroxydes présents participent au greffage.

Dans le tableau 17, nous remarquons également que les masses moléculaires de l'homopolymère sont légèrement plus faibles que celles des greffons.

3.1.2. Sans ozonisation (tableau 18, figures 21 et 22)

En opérant exactement dans les mêmes conditions que précédemment, avec de la fécule non traitée par l'ozone, on obtient un "pourcentage de greffage" qui croît plus lentement en fonction du temps.

Après 10 h de greffage le P.G. atteint 36 %, celui-ci reste ensuite pratiquement constant. La masse moléculaire des greffons est beaucoup plus forte que dans le cas du greffage avec l'ozone puisqu'elle atteint 1.700.000.

La fréquence de greffage par contre augmente régulièrement ce qui prouve qu'il existe une différence fondamentale avec le mode de greffage précédent.

Le nombre de points de fixation des greffons augmente constamment durant les 10 premières heures.

./.

FIG. 21

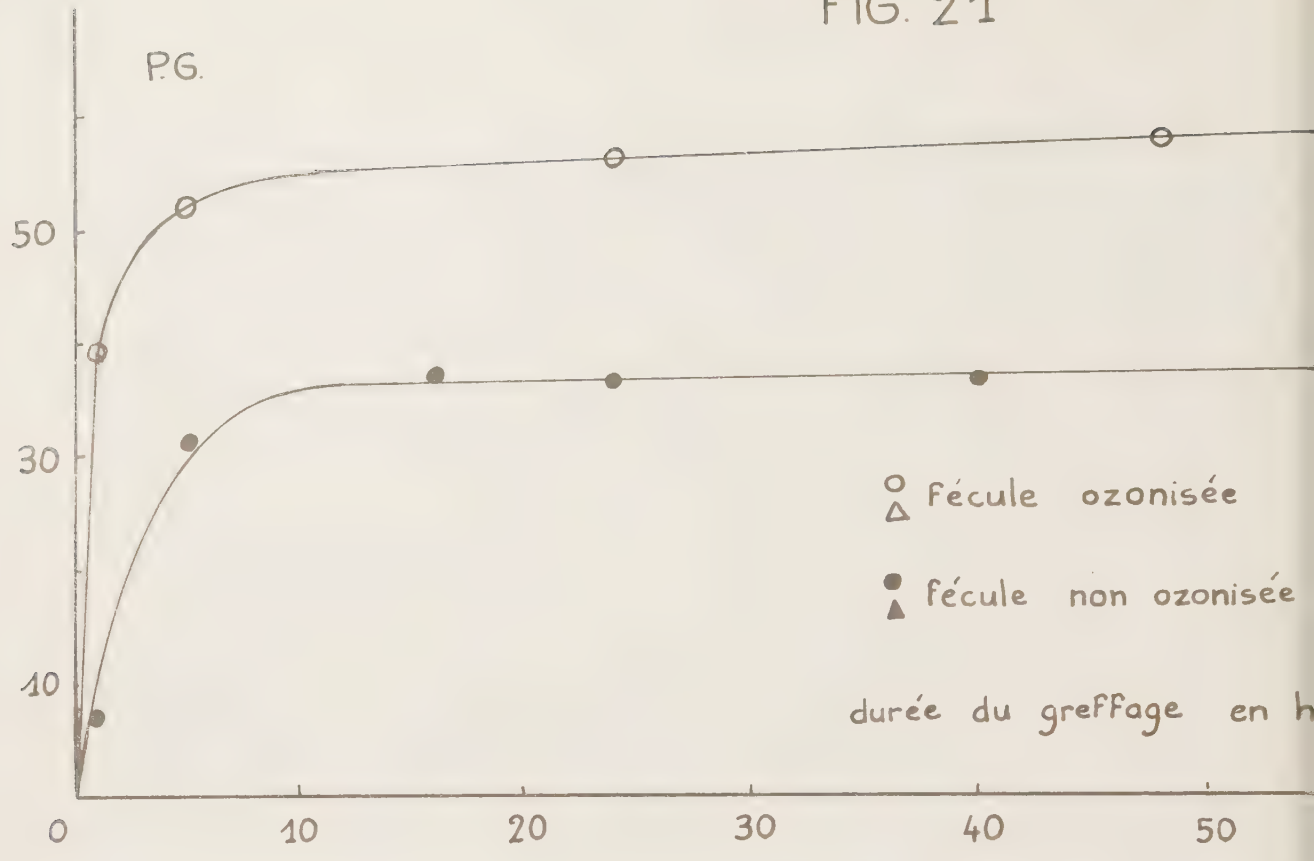
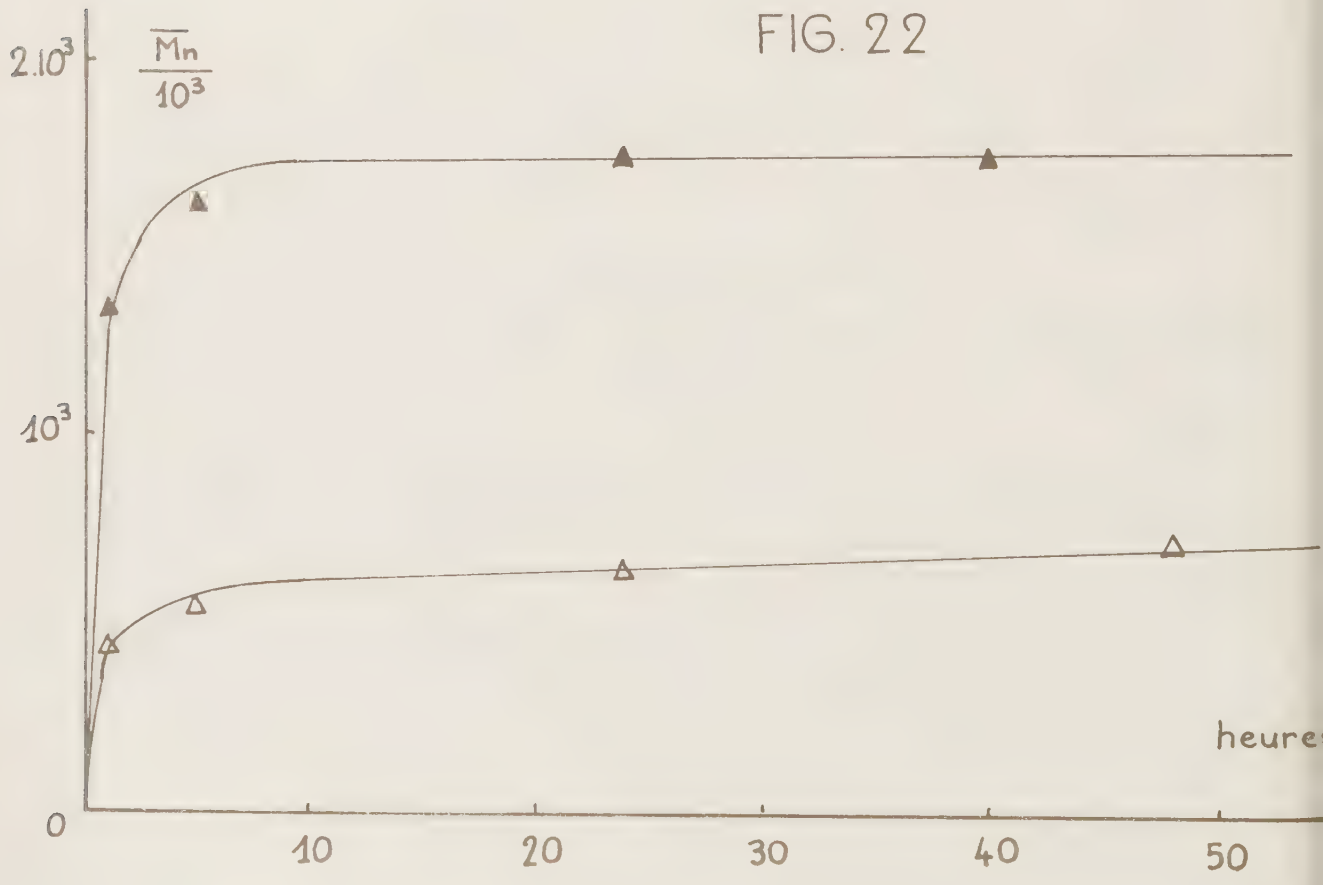

P.G.
50
30
10
0
10
20
30
40
50
Fécule ozonisée
fécule non ozonisée
durée du greffage en h

FIG. 22


2.10³
Mn / 10³
10³
0
10
20
30
40
50
heure

T 18 - DUREE DE GREFFAGE (sans ozonisation)

Fécule non ozonisée - greffage à 80°C, Th = 72 %					
Durée de greffage en h	P.G. en %	$\overline{Mn}$ greffons	F. 10^3	$\overline{Mn}$ homopolymère	Taux de conversion en %
0,5	6,7	1.250.000	0,009	138.000	8
1	7,8	1.350.000	0,010	140.000	12
3,5	19,5	1.400.000	0,029	190.000	25
5	32	1.625.000	0,047	230.000	34
16	37				
24	36	1.750.000	0,052	250.000	38
40	36				

La masse moléculaire de l'homopolymère est nettement plus faible que celle des greffons. Le taux de conversion est moins élevé que dans le cas du greffage après ozonisation.

3.2. Influence de la température de greffage

3.2.1. Polymérisation thermique du styrène

Le styrène chauffé en absence d'initiateur polymérise facilement. La vitesse de polymérisation augmente avec la température mais en même temps on constate que les masses moléculaires diminuent.

Dans le tableau 19, nous avons indiqué quelques valeurs de $\overline{Mn}$ pour différentes températures. Ces valeurs correspondent à des taux de conversion de 75 % environ (d'après SCHULZ : 61).

./.

T 19 - POLYMERISATION THERMIQUE DU STYRÈNE

Température °C	Durée	$\overline{Mn}$
20	1 an	550.000
80	8 jours	314.000
120	1 jour	167.000
200	1,5 heure	61.500

En présence d'initiateurs, comme les peroxydes par exemple, la vitesse de polymérisation croît mais la longueur des chaînes décroît.

3.2.2. Greffage après ozonisation

Nous avons fait varier la température de greffage de 40 à 120°C tout en maintenant la durée de greffage à 24 h (tableau 20, figures 23 et 24).

Nous remarquons que le pourcentage de greffage passe par un maximum pour une température d'environ 80°C. La masse moléculaire des greffons diminue avec l'augmentation de la température alors que la fréquence de greffage passe par un maximum à 80°C. Ce maximum nous paraît très intéressant puisqu'il signifie que pour cette température l'efficacité des peroxydes est la plus grande.

Si l'on admet que les hydroperoxydes se décomposent en radicaux avec une vitesse v_1 suivant :

$$ROOH \xrightarrow{v_1} RO^{*} + {}^{*}OH$$

./.

le radical RO^* peut, d'une part se décomposer en produit inactif avec la vitesse v_2; d'autre part il peut communiquer son caractère radicalaire à une molécule de styrène à la vitesse v_3 suivant :

$$RO^* + \varphi - CH = CH_2 \xrightarrow{v_3} RO - CH_2 - \overset{+}{C}H \quad (\varphi)$$

En augmentant la température, il y a compétition entre les vitesses v_2 et v_3. Il semble qu'au-dessous de 80°C on ait $v_3 > v_2$ alors que pour des températures supérieures à 80°C, la destruction des peroxydes en produits inactifs l'emporte sur la réaction d'initiation.

Nous voyons donc qu'il est très intéressant dans la pratique d'effectuer le greffage à 80°C.

T 20 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Fécule ozonisée 2h, à 3,3 %, à 25°C
Greffage durant 24 h, Th = 72 %

Température de greffage en °C	P.C.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$
40	21	1.416.000	0,144
65	53	1.070.000	0,170
80	56	631.000	0,328
100	41,5	352.000	0,327
105	38,5	378.000	0,269
120	36	364.000	0,249

./.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE GREFFA

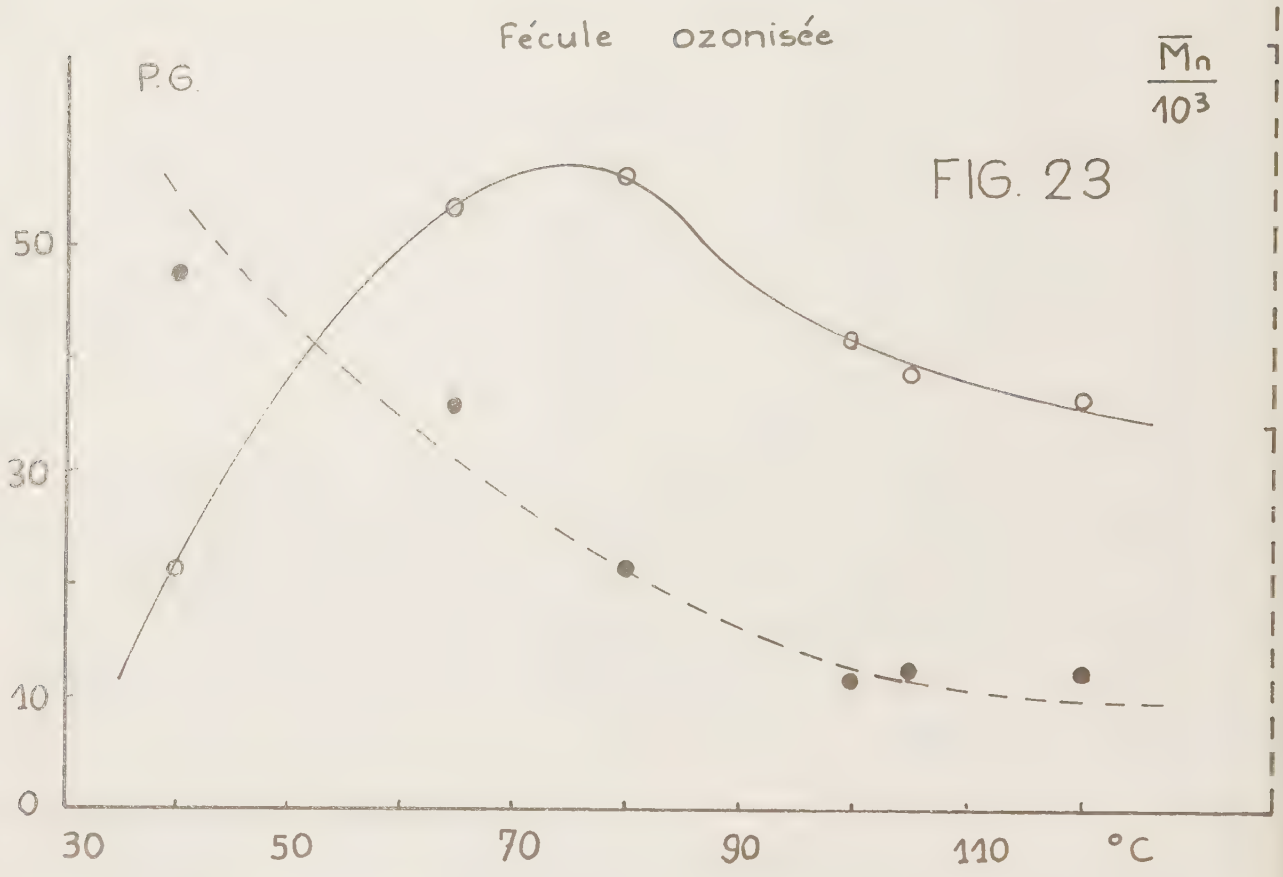


FIG. 23

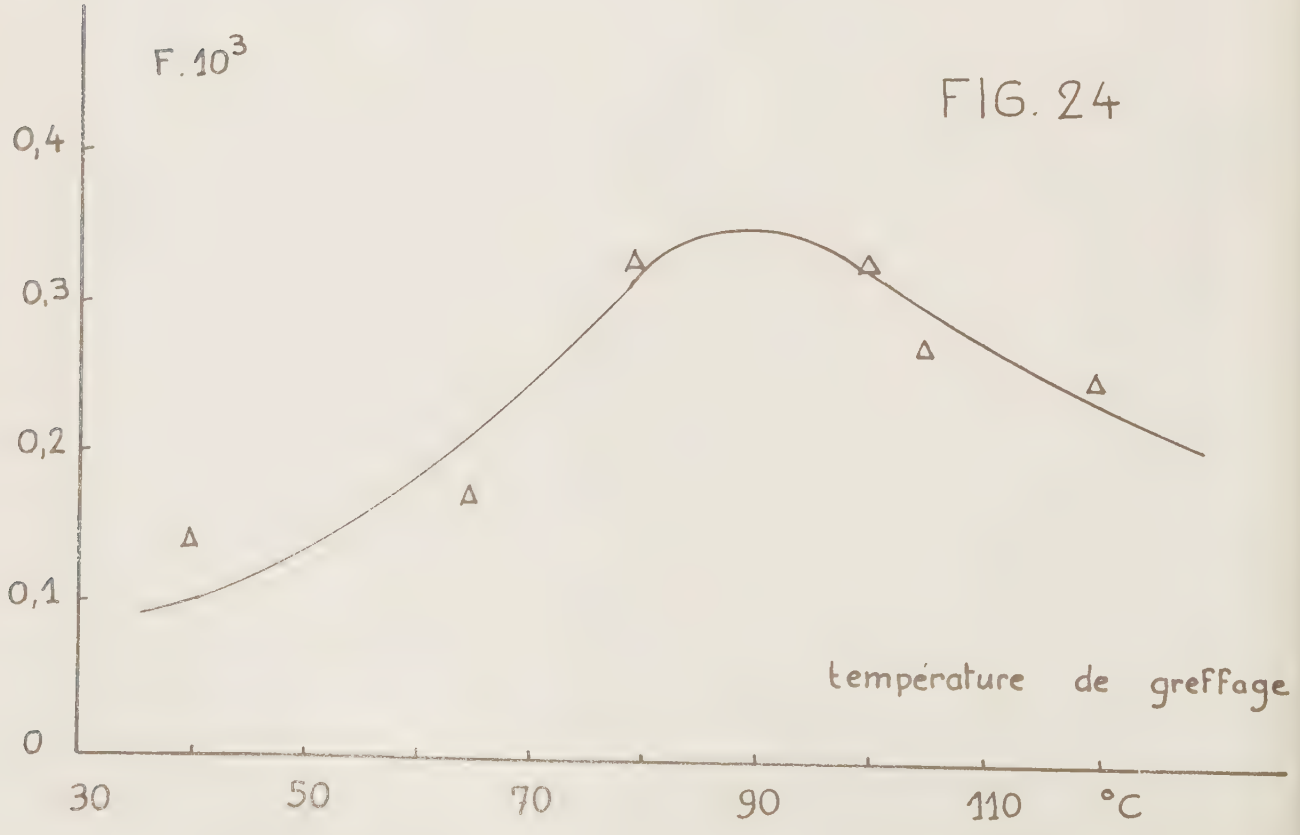


FIG. 24

3.2.3. Greffage sans ozonisation (tableau 21)

L'allure de la courbe du P.G. en fonction de la température (figure 25) est la même que celle vue précédemment à part qu'elle est décalée vers des P.G. plus faibles.

Les masses moléculaires varient également dans le même sens en diminuant régulièrement (figure 25).Cependant, pour les fréquences de greffage on remarque une nette différence puisqu'elles augmentent en fonction de la température (figure 26).L'initiation du greffage qui cette fois-ci ne fait plus intervenir les peroxydes semble se dérouler suivant un mécanisme accéléré par la température, du type "polymérisation thermique" vue au paragraphe 3.2.1.

T 21 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Fécule non ozonisée - Greffage durant 24h, Th = 72 %			
Température de greffage en °C	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$
40	1,4		
60	13,8	1.850.000	0,016
80	36	1.750.000	0,035
90	24,2	1.301.000	0,039
100	22,7	1.245.000	0,038
120	9,5	314.000	0,055

3.3. Influence de l'eau au cours du greffage

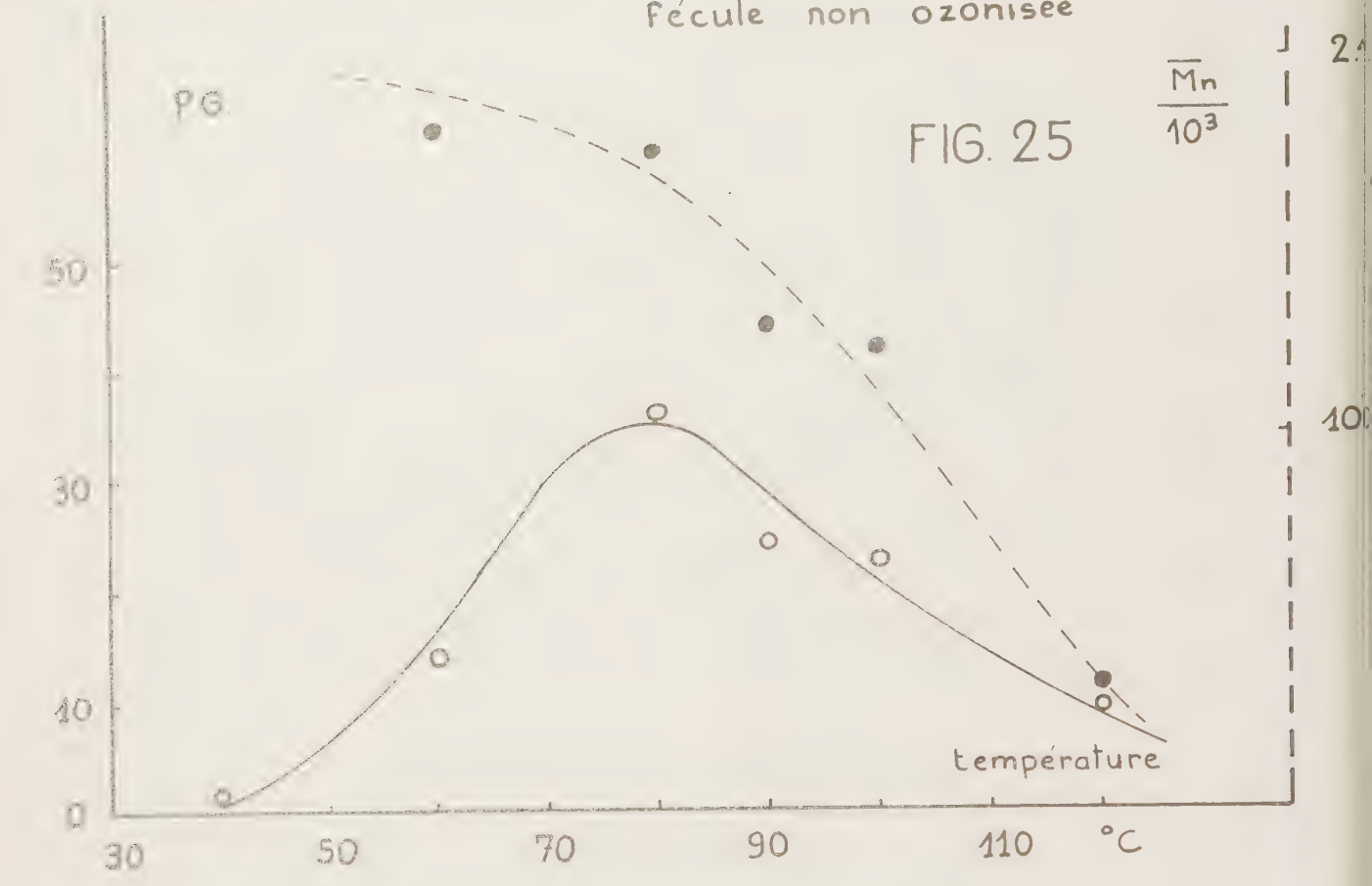
3.3.1. Greffage après ozonisation

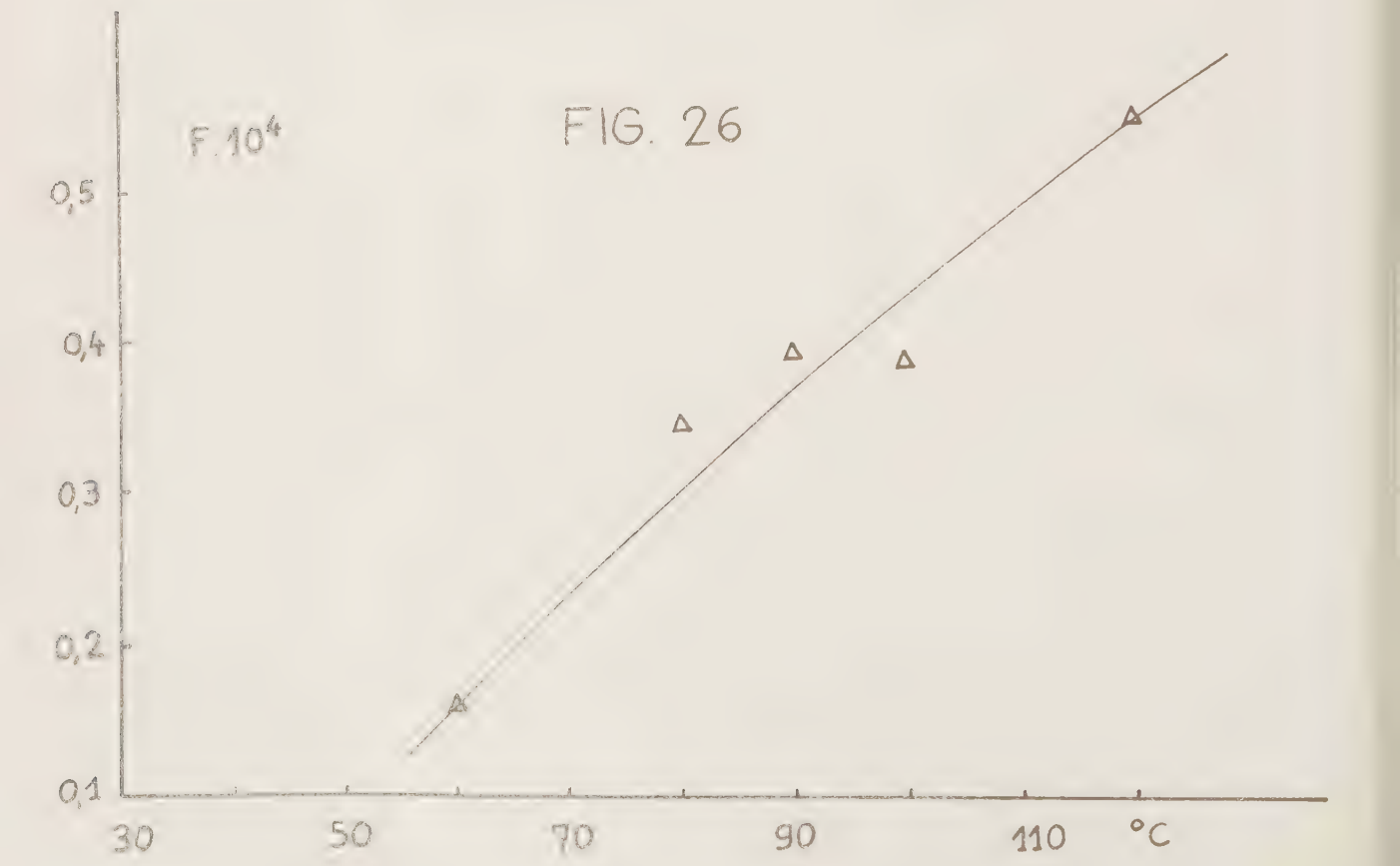
Après ozonisation de la fécule durant 2 heures à la concentration de 3,3 %, nous avons effectué une série de greffages à 80°C durant 24 h en faisant varier la teneur en eau de l'oxyamidon(tableau 22 et figure 27).

./.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE GREFFAG

Fécule non ozonisée





On remarque que le P.G. passe par un maximum aigu pour un taux d'humidité d'environ 72 %. Au cours de l'ozonisation de l'amidon nous avons déjà fait remarquer que l'activité de l'ozone passe par un maximum quand l'amidon contient sensiblement 72 % d'eau exprimée en Th. Nous avons signalé que pour ce Th, le grain d'amidon est gonflé au maximum ce qui facilite l'accès des réactifs vers l'intérieur.

Pour des Th inférieurs à 72 %, la pénétration du styrène à l'intérieur du grain d'amidon est freinée par la structure compacte qu'il rencontre. L'eau, en brisant les liaisons "hydrogène" entre les chaînes d'amidon ouvre le passage au styrène.

Pour des Th supérieurs à 72 %, il faut d'une part que le styrène diffuse à travers l'excès d'eau avant d'atteindre les groupes peroxydes, d'autre part, le phénomène de dilatance empêche également le styrène de pénétrer entre les grains. Un autre facteur qui pourrait être invoqué est celui de la décomposition rapide des peroxydes en présence d'un excès d'eau.

Les masses moléculaires sont peu influencées par l'eau.

T 22 - INFLUENCE DE L'EAU

Fécule ozonisée 2 h, à 3,3 %, à 25°C
Greffage durant 24 h, à 80°C

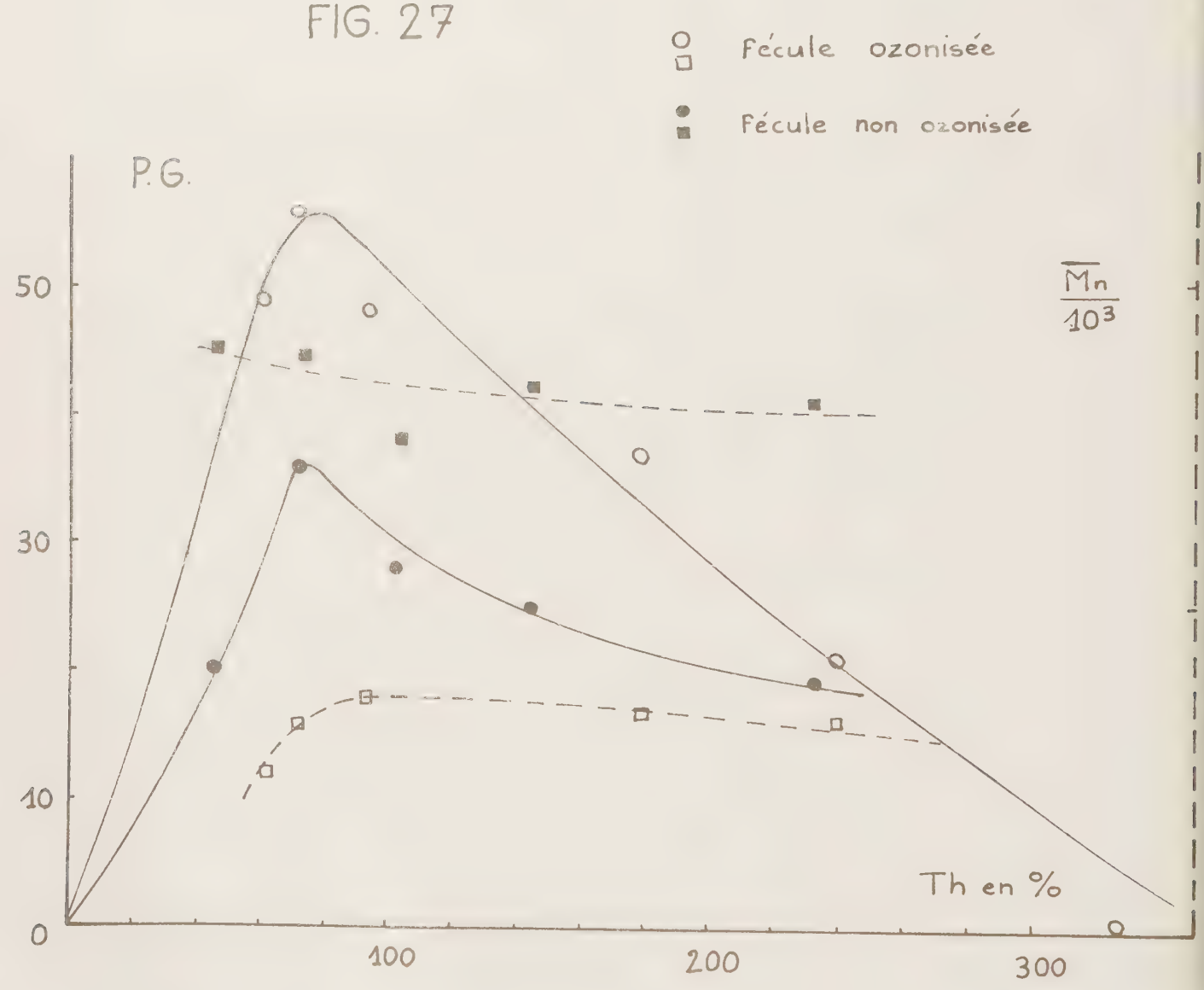
Th en %	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$
0 *	0		
62	49	481.000	0,323
72	56	631.000	0,328
94	48	703.000	0,213
170	37	667.000	0,143
230	21	652.000	0,066
235		559.000	0,0725
315	0		

* séché par lyophilisation.

./.

INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LE GREFFAGE

FIG. 27



3.3.2. Greffage sans ozonisation

Le P.G. passe également par un maximum à Th = 72 % environ (tableau 23 et figure 27).

Comme pour le cas précédent, il semble bien que le gonflement plus ou moins important du grain soit à l'origine de la variation du P.G. observée.

T 23- INFLUENCE DE L'EAU

Fécule non ozonisée
Greffage à 80°C, durant 24 h

Th en %	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$
0	0		
47	20	1.810.000	0,022
72	36	1.750.000	0,052
104	28	1.515.000	0,042
145	25	1.690.000	0,032
224	19		

3.4. Influence de la durée d'ozonisation

En augmentant la durée d'ozonisation, nous avons vu que le nombre de groupes peroxydes augmentait jusqu'à une certaine valeur puis diminuait à nouveau (tableau 6).Pour une concentration d'amidon de 3,3 %, ce maximum se situe aux environs de 15 h.

D'autre part, le nombre de coupures subies par la macromolécule augmente avec la durée d'ozonisation. Ces deux facteurs : teneur en peroxydes et nombre de coupures conditionnent le greffage en influençant l'un sur la frequence de greffage et l'autre sur la masse moleculaire des greffons respectivement.

En effet, quand la teneur en peroxydes augmente, la fréquence de greffage augmente également (tableau 24, figure 29). L'efficacité des peroxydes semble croître avec la durée d'ozonisation ; après 6 heures de traitement à l'ozone, E = 0,12 ; donc 12 % des peroxydes participent au greffage.

Quand le nombre de coupures augmente, la "viscosité" du milieu réactionnel pendant le greffage diminue. Cette "fluidité" favorise les réactions de terminaisons des chaînes de polystyrène d'où la raison pour laquelle on observe une diminution des masses moleculaires quand la durée d'ozonisation augmente. Cette chute de $\overline{Mn}$ est nettement plus accentuée durant la première heure d'ozonisation (tableau 24, figure 28).

Du fait que ces deux valeurs : F et $\overline{Mn}$ varient en sens contraire, on comprend aisement que le pourcentage de greffage, qui est proportionnel à F x $\overline{Mn}$, passe par un maximum aux environs de 2 heures d'ozonisation (tableau 24, figure 28).

Au-delà de 15 heures d'ozonisation, il est très difficile de récupérer quantitativement le copolymère après l'extraction au benzène ; il colle à la paroi de la cartouche de l'extracteur.

./.

T 24 - INFLUENCE DE LA DUREE D'OZONISATION

Fécule ozonisée à 3,3 %, à 25°C Greffage à 80°C, durant 24 h, à Th = 72 %					
Durée d'ozonisation en h	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$	m.eq.OOH/ 100g	nombre de coupures
0	36	1.750.000	0,052	0	0
1	54	669.000	0,287	2	14
2	56	631.000	0,328	2,8	22
3	52			3,5	26
6	26	603.000	0,871	4,6	31
15	10	404.000		6,5	

3.5. Influence du taux de peroxydes

Il serait intéressant de faire varier uniquement le taux de peroxydes tout en gardant constant le nombre de coupures de la macromolécule d'amidon et de comparer ensuite les résultats obtenus après le greffage. Nous avons un moyen très simple pour obtenir des teneurs décroissantes en peroxydes : il suffit de laisser reposer l'amidon fraîchement ozonisé; une partie des peroxydes se décompose, tandis que le nombre de coupures, lui, ne varie pas.

Le pourcentage de greffage augmente linéairement en fonction de la teneur en peroxydes (tableau 25,figure 30).La masse moléculaire des greffons est peu influencée .Par contre, la fréquence de greffage varie fortement (tableau 25, figure 31).De plus, nous remarquons également que l'efficacité des peroxydes reste constante quelle que soit la teneur en peroxydes.

./.

INFLUENCE DE LA DUREE D'OZONISATION

FIG. 28

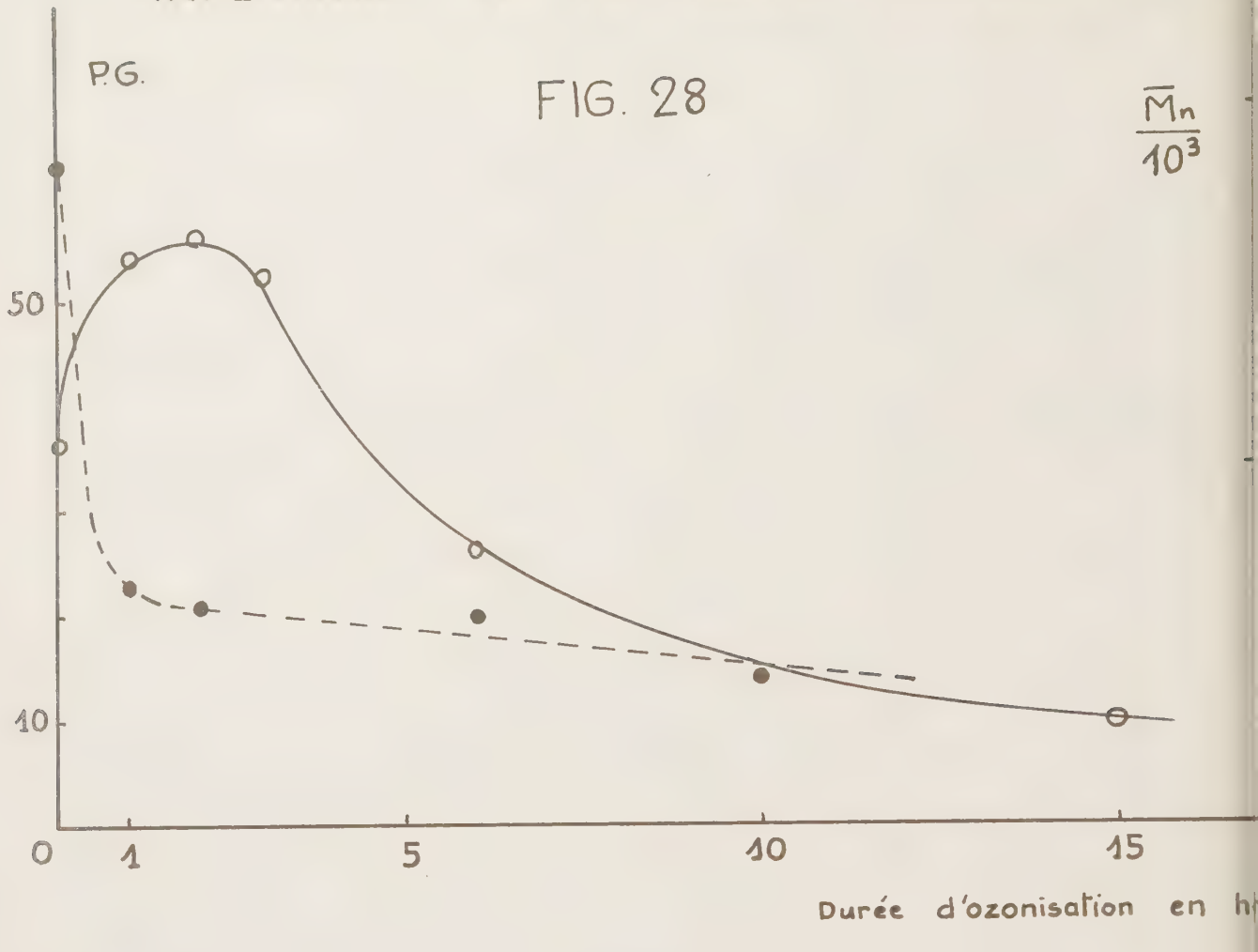
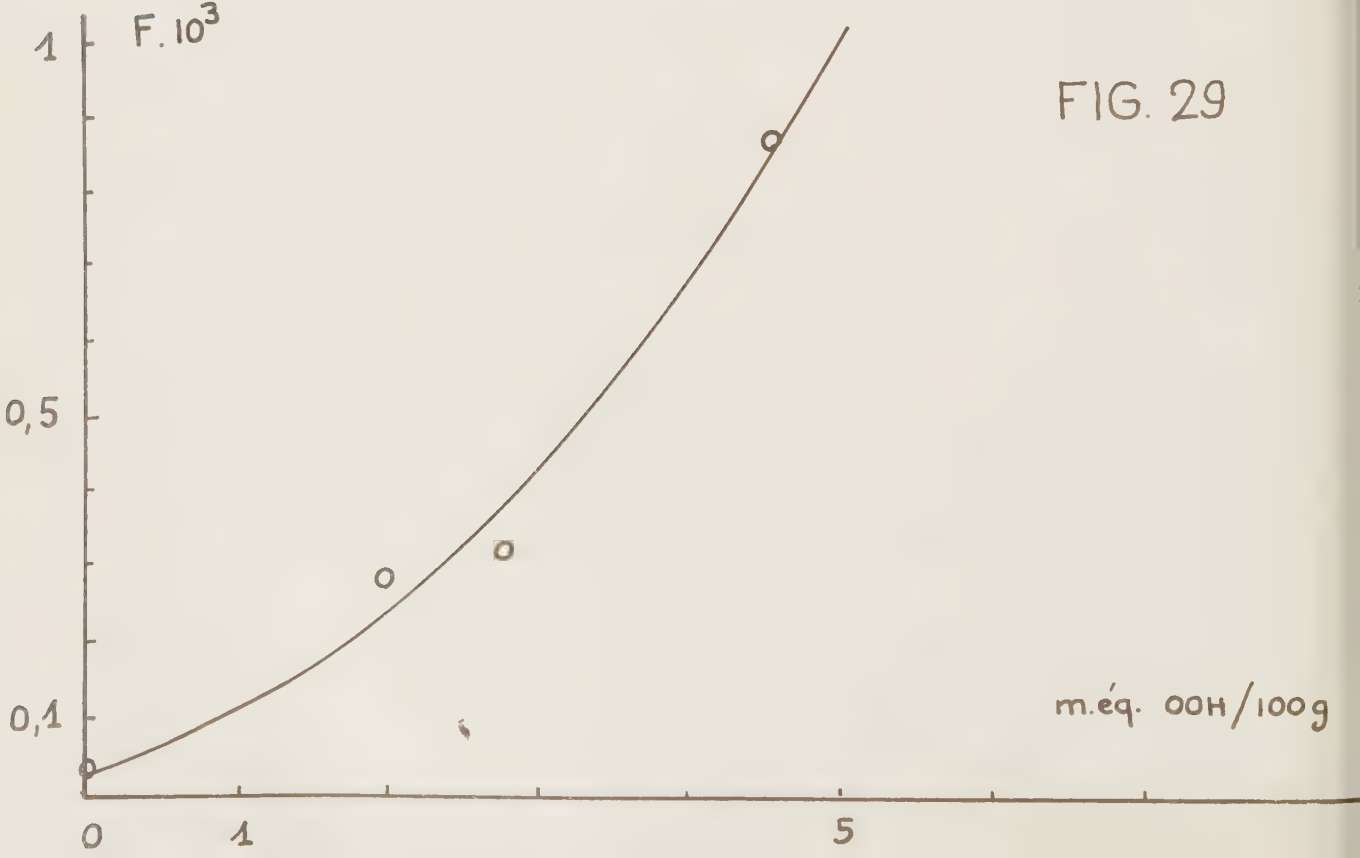


FIG. 29



T 25 - INFLUENCE DU TAUX DE PEROXYDES

Greffage à 80°C, 24 h, à Th = 72 %					
Durée de stagnation de l'amidon ozonisé en h	m.éq.OOH/ 100 g	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$	$E.10^2$
0	7,8	49,5	562.500	0,277	2,2
3	5,3	35,0	453.000	0,192	2,2
9	3,9	22,6	427.000	0,111	1,6
15	3,0	16,3	396.000	0,079	1,6
21	2,6	14,8	417.000	0,068	1,6

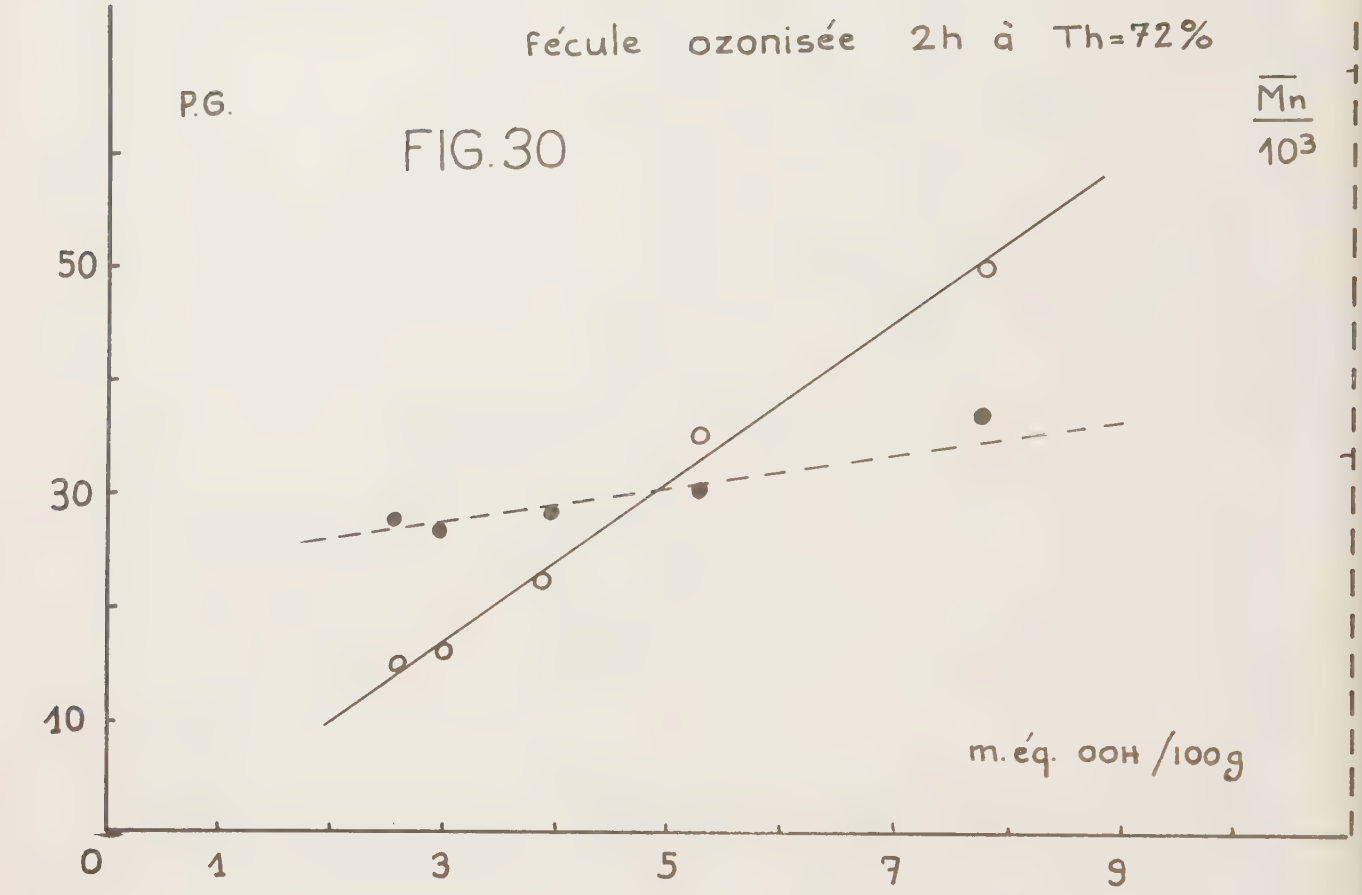
L'efficacité des peroxydes ne dépendrait donc pas de leur taux sur l'oxyamidon mais plutôt de la facilité avec laquelle le styrène peut les atteindre. Cette interprétation est basée sur l'observation microscopique des grains d'amidon ozonisés.

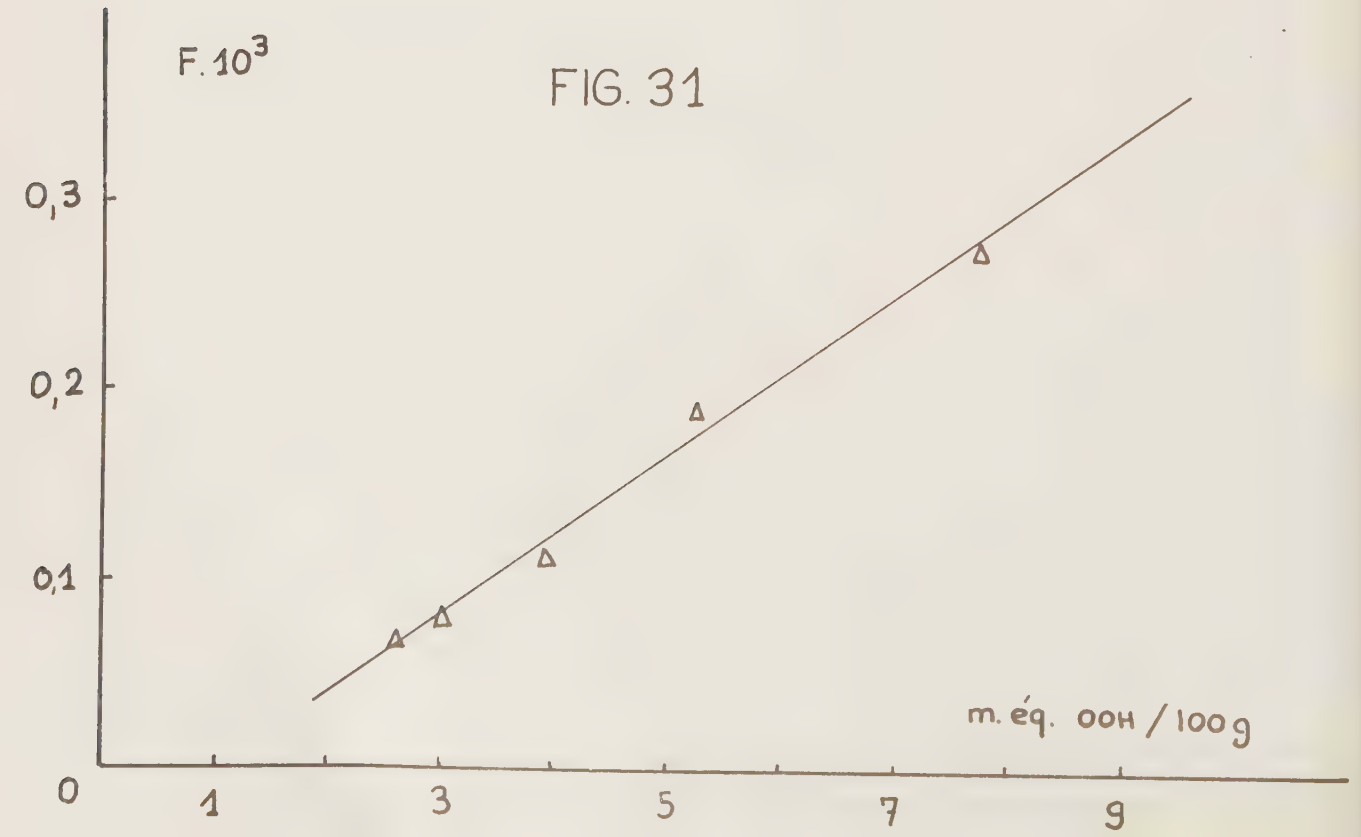
Dans le barboteur, l'agitation de la suspension permet à l'ozone d'attaquer le grain d'amidon sur toute la surface.La croûte de produits dégradés passe en solution mettant ainsi à nu les groupes peroxydes répartis sur la surface du grain.L'accessibilité des peroxydes par le styrène est relativement aisée.

Dans le réacteur par contre, du fait de l'empilement des grains d'amidon, on voit, par les traces que portent les grains, que l'attaque par l'ozone est nettement localisée.Les produits de dégradation restent sur place et freinent la diffusion du styrène vers l'intérieur.Les peroxydes sont décomposés en produits inactifs avant que le monomère n'ait pu les atteindre.Bien que dans ce deuxième cas, le taux de peroxydes soit beaucoup plus élevé, on remarque par contre qu'ils sont nettement moins efficaces.

./.

INFLUENCE DU TAUX DE PEROXYDE





Ceci est particulièrement visible d'après les résultats rassemblés dans le tableau 26. Dans le réacteur on obtient des taux de 19,4 m éq.OOH/ 162g, mais l'efficacité de ces peroxydes n'est que de 1 % alors que dans le barboteur, pour un taux de 6,4 m.éq.OOH/162 g, on a une efficacité de 5 %. On pourrait également expliquer ceci par la possibilité de la présence de différents types de peroxydes de réactivités différentes.

T 26 - EFFICACITE DES PEROXYDES

	Fécule ozonisée 2h, à 25°C, Greffage à 80°C, 24 h, Th = 72 %						
	Concentration de la fécule durant l'ozonisation	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$	m.éq.OOH /162g	$E.10^2$	nombre de coupures
barboteur	1,6 %	55	603.000	0,33	6,4	5	28
	3,3 %	56	633.000	0,33	4,8	7	20
	8,8 %	55,5	871.000	0,23	2,5	9	12
réacteur	58 %	49,5	562.000	0,27	19,4	1	
	67 %	54,5	661.000	0,29	13	2	

3.6. Diminution du DP des greffons

Le degré de polymérisation des greffons peut être sensiblement diminué en ajoutant au système un agent de transfert.

Le mécanisme d'action de cet agent de transfert est radicalaire ; l'agent de transfert intervient dans l'étape de propagation en cours de polymérisation. Il y a compétition entre la vitesse de propagation de la réaction de polymérisation et de la vitesse de transfert.

./.

Si Mn^* représente la chaîne radicalaire croissante, M le monomère et RX l'agent de transfert, le phénomène de transfert de chaîne peut se représenter par le schéma suivant :

$$Mn^* + M \rightarrow M(n+1)^* \qquad \text{(propagation)}$$
$$Mn^* + RX \rightarrow Mn\text{-}X + R^* \qquad \text{(transfert)}$$

R^* est en général un radical stable qui initie souvent une nouvelle chaîne de polymérisation. Le $\overline{DP}$ du polymère obtenu en présence de l'agent de transfert est relié au $\overline{DP}o$ du polymère obtenu en l'absence d'agent de transfert par la relation de MAYO (62)

$$\frac{1}{\overline{DP}} = C\,\frac{(RX)}{(M)} + \frac{1}{\overline{DP}o}$$

C étant la constante de transfert est par définition égale à $\frac{Kt}{Kp}$ où Kp est la constante de vitesse de propagation, et Kt la constante de vitesse de la réaction de transfert à température constante.

Nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone comme agent de transfert. En faisant croître le rapport $\frac{[CCl_4]}{(\text{styrène})}$ nous obtenons, après hydrolyse des copolymères, des greffons de plus en plus courts. Nous avons examiné les 2 cas de greffage, après ozonisation et sans ozonisation.

3.6.1. Sans ozonisation

Après greffage à 80°C, durant 24 h, on constate que le pourcentage de greffage diminue et passe par un minimum pour un rapport $\frac{CCl_4}{\text{styrène}}$ en volume égal à 0,12.

Les masses moléculaires des greffons diminuent jusqu'à atteindre 35.000 environ (tableau 27).

./.

T 27 - GREFFAGE EN PRESENCE DE CCl_4 (fécule non ozonisée)

Greffage à 80°C, 24 h, Th = 72 %

$\frac{CCl_4 \text{ cm3}}{\text{styrène cm3}}$	P.G.	$\overline{Mn}$	$\overline{DP}$	$\frac{1}{DP} 10^4$	$F.10^3$
0	36	1.750.000	16.800	0,59	0,052
0,01	21,6	232.000	2.230	4,48	0,193
0,05	21,5	113.300	1.087	9,2	0,388
0,11	12,9	54.200	521	19,2	0,44
0,15	16,0	35.800	344	29,1	0,90
0,18	16,3	47.000	452	22,2	0,67
0,25	16,5	34.500	331	30,2	0,95

En portant $\frac{1}{DP} .10^4$ en fonction du rapport $\frac{CCl_4}{\text{styrène}}$ on obtient une droite (figure 32). D'après la pente de cette droite, on en déduit la constante de transfert C à 80°C ; on trouve :

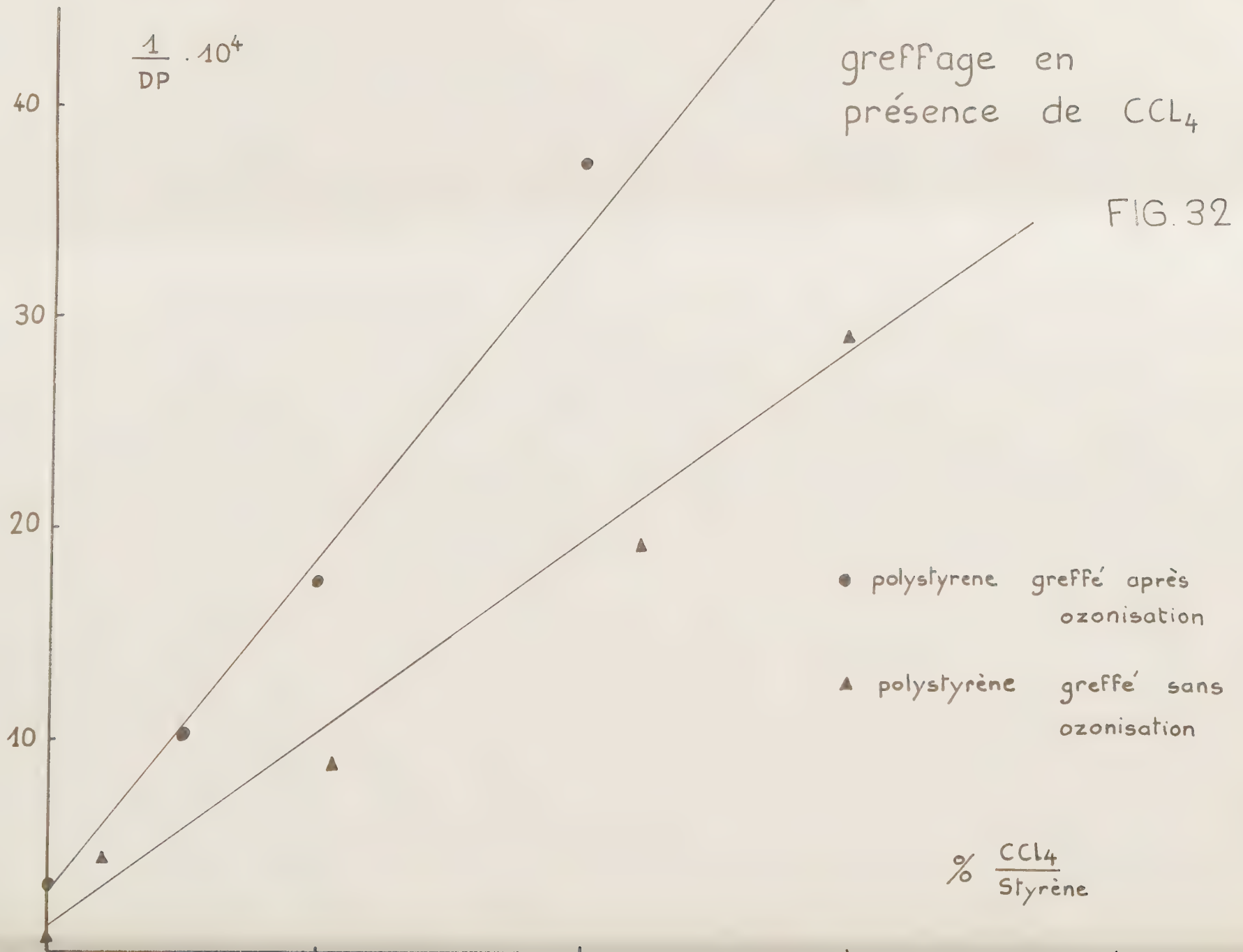
$$C = 16,1 . 10^{-3}$$

En ramenant la durée du greffage jusqu'à 1 heure, on obtient des DP encore plus faibles ; de l'ordre de 100.

3.6.2. Après ozonisation

Le pourcentage de greffage ainsi que le poids moléculaire des greffons diminuent en fonction de la quantité de CCl_4 ajoutée. Pour obtenir les DP les plus faibles possibles, nous avons greffé uniquement durant 20 mn (tableau 28).

./.


$\frac{1}{DP} \cdot 10^4$
40
30
20
10
greffage en présence de CCL_4
FIG. 32
polystyrene greffé après ozonisation
polystyrène greffé sans ozonisation
% $\frac{CCl4}{Styrène}$

T 28 - GREFFAGE EN PRESENCE DE CCl_4 (fécule ozonisée)

Ozonisation 2 h à 3,3 %, à 25°C
Greffage à 80°C, 20 mn, Th = 72 %

$\frac{CCl_4\ cm3}{styrène\ cm3}$	P.G.	$\overline{Mn}$	$\overline{DP}$	$\frac{1}{DP}\ 10^4$	$F.10^3$
0	35	300.000	2.880	3,48	0,3
0,025	29,1	100.300	965	10,4	0,66
0,05	28,0	59.100	568	17,6	1,07
0,1	17,1	27.600	265	37,8	1,21
0,15	16,0	22.600	217	46,5	1,35
0,2	14	20.600	198	50,4	1,67

En portant $\frac{1}{DP} . 10^4$ en fonction du rapport $\frac{CCl_4}{styrène}$ nous obtenons une droite convenable (figure 32).

On en déduit la constante de transfert C

$$C = 25,8 . 10^{-3}$$

Dans la littérature, on trouve diverses valeurs pour la constante de transfert. MAYO(63) indique dans le cas de la polymérisation thermique du styrène à 60°C en présence de CCl_4 une valeur :

$$C = 9,3 . 10^{-3}$$

Par ailleurs, VINCENDON(64) qui a greffé du polystyrène sur de la cellulose par irradiation en présence de CCl_4 a trouvé pour l'homopolymère une constante égale à :

$$C = 36,5 . 10^{-3}$$

Il est difficile de rattacher nos valeurs à celles d'autres auteurs étant donné que les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes.

./.

3.7. Preuve du greffage

3.7.1. Généralités

On considère souvent comme greffés, les produits dont on ne peut extraire au solvant l'homopolymère ajouté. Toutefois, on pourrait très bien imaginer dans le cas de l'amidon, une polymérisation de l'homopolymère sous forme d'inclusion, le monomère pouvant s'introduire dans les pores du grain d'amidon gonflé, puis polymériser à l'intérieur et devenir inextractible bien qu'il ne soit pas lié chimiquement au support formé par le carbohydrate.

Cette hypothèse permettrait même d'expliquer le "greffage" en l'absence de peroxydes.

Si le copolymère ou un dérivé de celui-ci est soluble dans un solvant donné, certains auteurs donnent comme preuve du greffage le spectre infra-rouge correspondant. Or là encore, il ne s'agit pas d'une vraie preuve de greffage, puisque l'examen du spectre à lui tout seul ne permet pas de dire s'il s'agit d'un mélange de 2 polymères ou d'un copolymère vrai.

Enfin, certains auteurs comparent également la viscosité du copolymère avec celle du mélange formé par les 2 homopolymères dans le même rapport de concentrations que dans le copolymère.

3.7.2. Méthode utilisée

En nous inspirant des travaux de RAUCH(64), il nous a semblé utile de mettre au point une méthode permettant de donner une preuve certaine du greffage.

Nous hydrolysons le copolymère par un mélange H_2SO_4-CH_3COOH-C_6H_6 en proportions 1-4-4 à 50 C pendant 1 h. Les acides permettent une hydrolyse poussée et rapide du support d'amidon libérant ainsi les chaînes de polystyrène qui passent au fur et à mesure dans la phase benzénique. D'autre part, l'acide acétique glacial permet d'acétyler les fonctions alcools de l'amidon.

Si le mélange hydrolysant laisse intact les liaisons amidon-polystyrène, les chaînes de polystyrène récupérées dans la phase benzénique doivent porter en bouts de chaînes de très courtes séquences d'amidon, voire même glucosidiques acétylées.

Par décantation, nous avons séparé la phase benzénique et nous avons précipité le polystyrène par le méthanol. Nous sommes sûrs que par ce traitement nous n'entraînons pas de glucose acétylé puisque celui-ci est, d'une part insoluble dans le benzène et d'autre part soluble dans le méthanol. Après lavage du polystyrène récupéré, au méthanol chaud, nous le séchons et nous le purifions en le remettant en solution dans le dichloroéthane. Après reprécipitation dans le méthanol et séchage nous examinons les films de polystyrène aux I.R.

Mais l'étude par I.R. des extrémités des chaînes est assez difficile car le rapport des intensités des groupes en bout de chaînes à l'intensité de la chaîne totale est très faible. Ainsi, pour des greffons de DP = 5000 on n'observe aucune particularité dans le spectre I.R. D'où l'intérêt de greffer des chaînes très courtes (DP = 100 à 200) car dans ce cas le rapport des intensités est plus fort.

3.7.3. Produits examinés

Pour l'étude des spectrogrammes nous comparons les 5 produits suivants :

- le produit 1 est un témoin de polystyrène pur préparé thermiquement en présence de CCl_4 (DP = 200)
- le produit 2 est un témoin de polystyrène obtenu à partir de l'acétolyse d'un mélange physique amidon + polystyrène type 1. Il a été préparé afin de vérifier si la phase benzénique n'entraîne pas dans nos conditions opératoires de courtes séquences d'amidon non liées à du polystyrène

./.

- le produit 3 est un polystyrène de DP = 150, obtenu à partir de l'hydrolyse d'un copolymère amidon-polystyrène préparé sans ozonisation

- le produit 4 est un polystyrène de DP = 200, obtenu à partir de l'hydrolyse d'un copolymère amidon-polystyrène préparé par ozonisation préalable

- le produit 5 est un polystyrène de DP = 200, homopolymère du copolymère donnant le produit 4.

3.7.4. Résultats (figure 33)

Les spectres 1, 2 et 5 sont identiques en tous points. Pour ne pas surcharger inutilement la figure, nous n'avons représenté qu'une seule fois ce spectre qui est du type 1.

Par conséquent, aucun reste glucosidique n'est entraîné dans la phase benzénique s'il n'est pas lié chimiquement au polystyrène et d'autre part l'homopolymère est du polystyrène pur ne contenant pas de reste de carbohydrate.

Les spectres 3 et 4, identiques entre eux, sont du type 2 et présentent deux différences essentielles avec les spectres précédents :

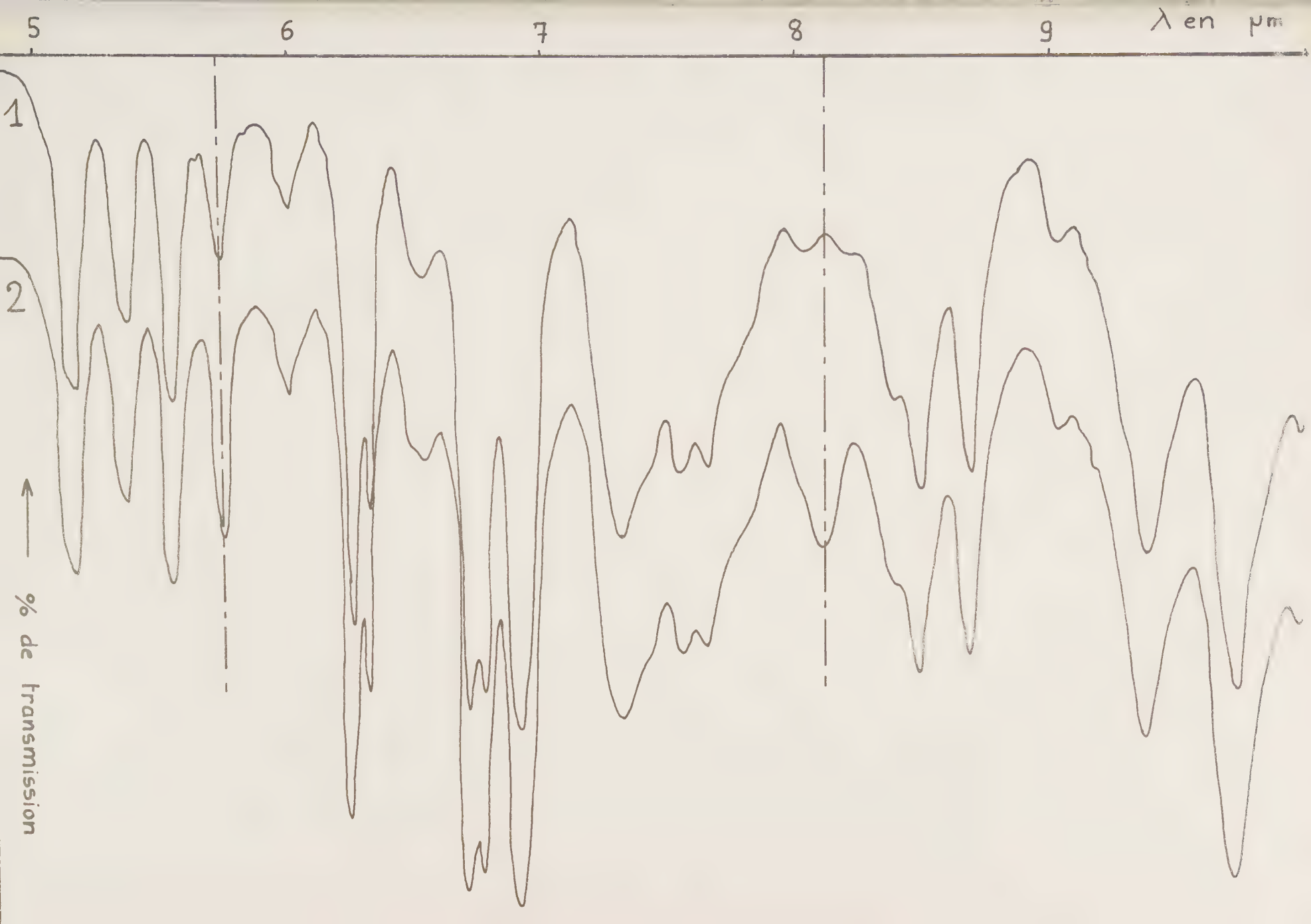
- pour une longueur d'onde de 5,7 µm une accentuation du pic qui pourrait être due à des groupes $\diagdown C = O$ provenant d'un acétate

- pour une longueur d'onde de 8,1 µm, une forte absorption qui est due à une liaison du type $-C-O-C-$ (avec O au-dessus)

Les deux longueurs d'onde sont caractéristiques de l'absorption de la fonction acétate.

Par contre, nous n'avons pas remarqué d'absorption correspondant aux fonctions alcool ou éther. En ce qui concerne la nature exacte de la liaison polystyrène-amidon nous ne pouvons donc pas démontrer s'il s'agit d'une liaison éther ; il est fort probable que le rapport $\frac{\text{éther}}{\text{polystyrène}}$ soit encore trop faible pour pouvoir être détecté aux I.R.

./.


5
6
7
8
9
λ en µm
1
2
% de transmission

Or, il est pratiquement impossible d'obtenir des greffons encore plus courts.

Néanmoins, notre méthode d'examen des spectres IR nous permet tout de même d'affirmer que le polystyrène est greffé sur l'amidon, que celui-ci soit ozonisé au préalable ou non.

3.8. Cas du greffage sans ozone

WINDLE (65) a pu mettre en évidence grâce à la RPE, dans le cas de la soie et de la laine, l'existence de radicaux libres. Ces radicaux permettraient d'initier le greffage du méthacrylate de méthyle et du styrène. Cependant, il a été montré par la suite, que même certaines fibres artificielles sur lesquelles on n'a détecté aucun radical libre se prêtaient également au greffage.

A l'heure actuelle, les connaissances exactes sur le mécanisme de ce greffage sont très vagues.

Certains auteurs (43) admettraient l'hypothèse d'une fixation du polystyrène sur les filés de coton par une réaction du type "transfert" réalisée à partir des chaînes de polystyrène en croissance thermique.

Nous avons approfondi ce mécanisme en y faisant intervenir le rôle joué par l'eau.

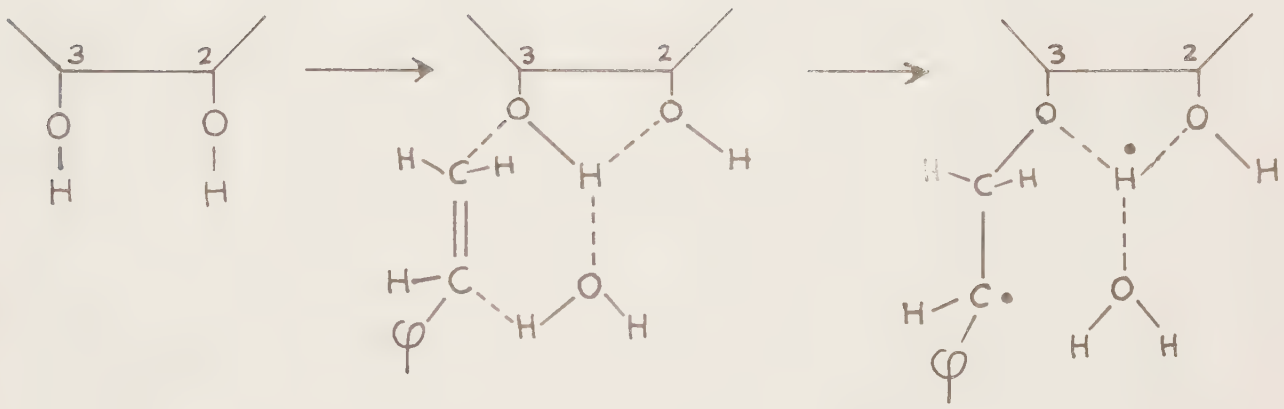
L'eau agit de deux façons : d'abord en gonflant le grain d'amidon pour permettre à la molécule de styrène d'y pénétrer, ensuite il forme des liaisons "hydrogène" avec les OH de l'amidon ce qui a pour effet de polariser cette fonction (figure 34). L'atome d'oxygène en C_4 du carbohydrate, chargé négativement, peut attirer le groupe $-CH_2$ de la molécule de styrène. En libérant complètement son atome d'hydrogène, l'atome d'oxygène peut ainsi former une vraie liaison avec la molécule de styrène. L'ouverture de la double liaison favorisée par la chaleur provoque l'apparition d'un radical permettant la propagation du greffage.

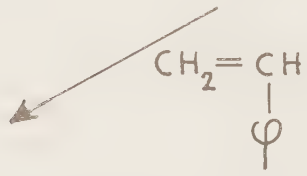
D'autre part, le radical $H^{\cdot}$ peut initier la polymérisation de l'homopolymère.

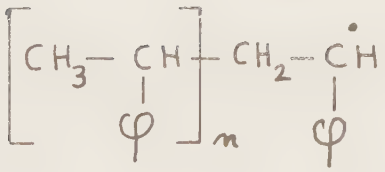
./.

Greffage sur amidon non ozonisé

FIG. 34

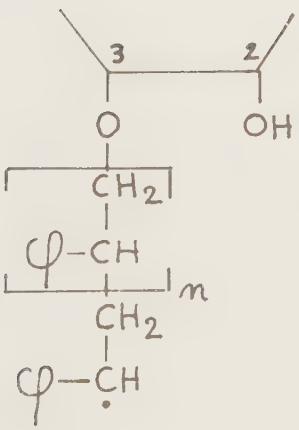






homopolymère

H_2O



copolymère

On peut se demander si, au cours du greffage sur amidon ozonisé, ce mécanisme intervient également et avec quelle importance.

Pour apporter une réponse à ce problème nous avons ozonisé des échantillons de fécule durant des temps variables de 0 à 15 mn, puis nous avons détruit thermiquement les peroxydes formés.

Ces échantillons présentent donc des degrés de dégradation de plus en plus poussés.

En fonction du nombre croissant de coupures subies, nous remarquons que le P.G. diminue rapidement.Après 15 mn d'ozonisation, il vaut à peine encore 5 % (voir tableau 29).

La masse moléculaire des greffons tombe rapidement de 1.750.000 à 754.000 après avoir ozonisé durant 10 mn.La fréquence de greffage devient de plus en plus faible.

Ceci nous prouve qu'au fur et à mesure que la durée d'ozonisation augmente, le contribution de ce mécanisme devient de plus en plus négligeable aux dépens du mécanisme faisant intervenir les peroxydes.

T 29 - GREFFAGE SUR FECULE EN L'ABSENCE DE PEROXYDES

Greffage à 80°C, 24 h, Th = 72 %				
Durée d'ozonisation en mn	nombre de coupures	P.G.	$\overline{Mn}$	F.10^3
0	0	36,5	1.750.000	0,052
1	$7,8.10^{-2}$	26,5	1.335.000	0,044
5	39.10^{-2}	17,0	951.000	0,035
10	78.10^{-2}	10,0	754.000	0,026
15	120.10^{-2}	5,0	550.000	0,017

./.

3.9. Examen G.P.C. du polystyrène

3.9.1. Méthode

La distribution des masses moléculaires de l'homopolymère et des greffons a été obtenue par la méthode dite "gel permeation chromatography" (G.P.C.).

La solution de polystyrène est séparée en fractions de poids moléculaires décroissants par passage sur plusieurs colonnes remplies d'un garnissage adéquat (zéolites).

La concentration en polystyrène de ces différentes fractions est donnée par mesure viscosimétrique. L'appareil fournit un chromatogramme dont l'ordonnée est proportionnelle à la concentration massique en polystyrène dans la fraction. Une courbe d'étalonnage établie avec des polystyrènes de références nous donne immédiatement la relation entre l'ordonnée du chromatogramme et la masse moléculaire moyenne en nombre du polystyrène de la fraction.

Nous pouvons alors construire la courbe donnant le pourcentage en poids de polystyrène de la fraction par rapport au poids total de polystyrène de l'échantillon en fonction de la masse moléculaire moyenne en nombre de la fraction.

3.9.2. Résultats

Le polystyrène (environ 38 mg) a été mis en solution dans du T.H.F. à la concentration de 0,44 %.

La séparation a été réalisée sur 3 colonnes successives à 40°C.

La figure 35 représente la distribution des masses moléculaires de l'homopolymère (h_1) et du greffon (g_1) lors du greffage sur de l'amidon ozonisé. L'échelle des abscisses $\overline{Mn}$ est logarithmique.

Nous remarquons que l'homopolymère et le greffon ont sensiblement la même polydispersion.

./.

ANALYSE GPC

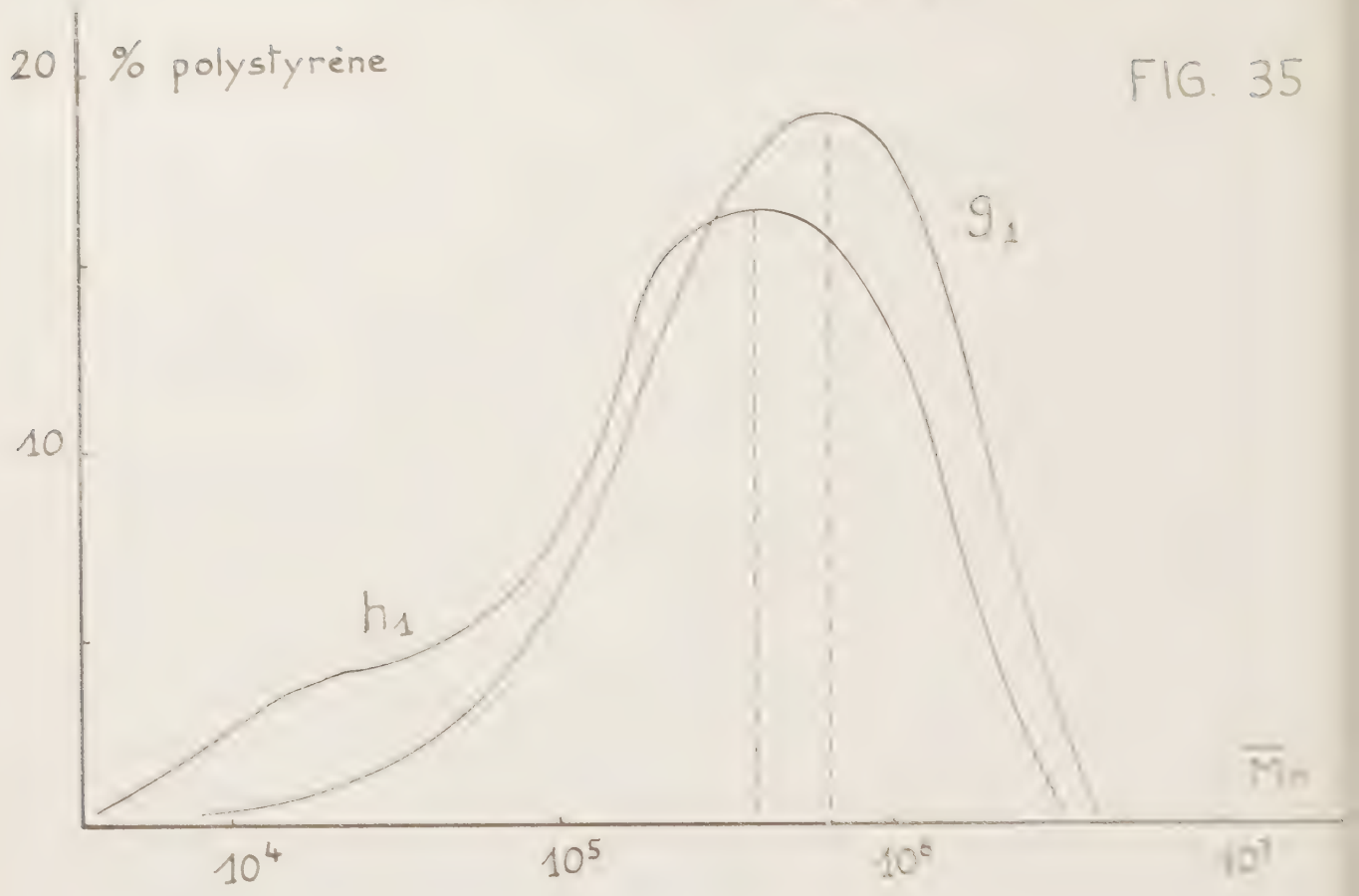


FIG. 35

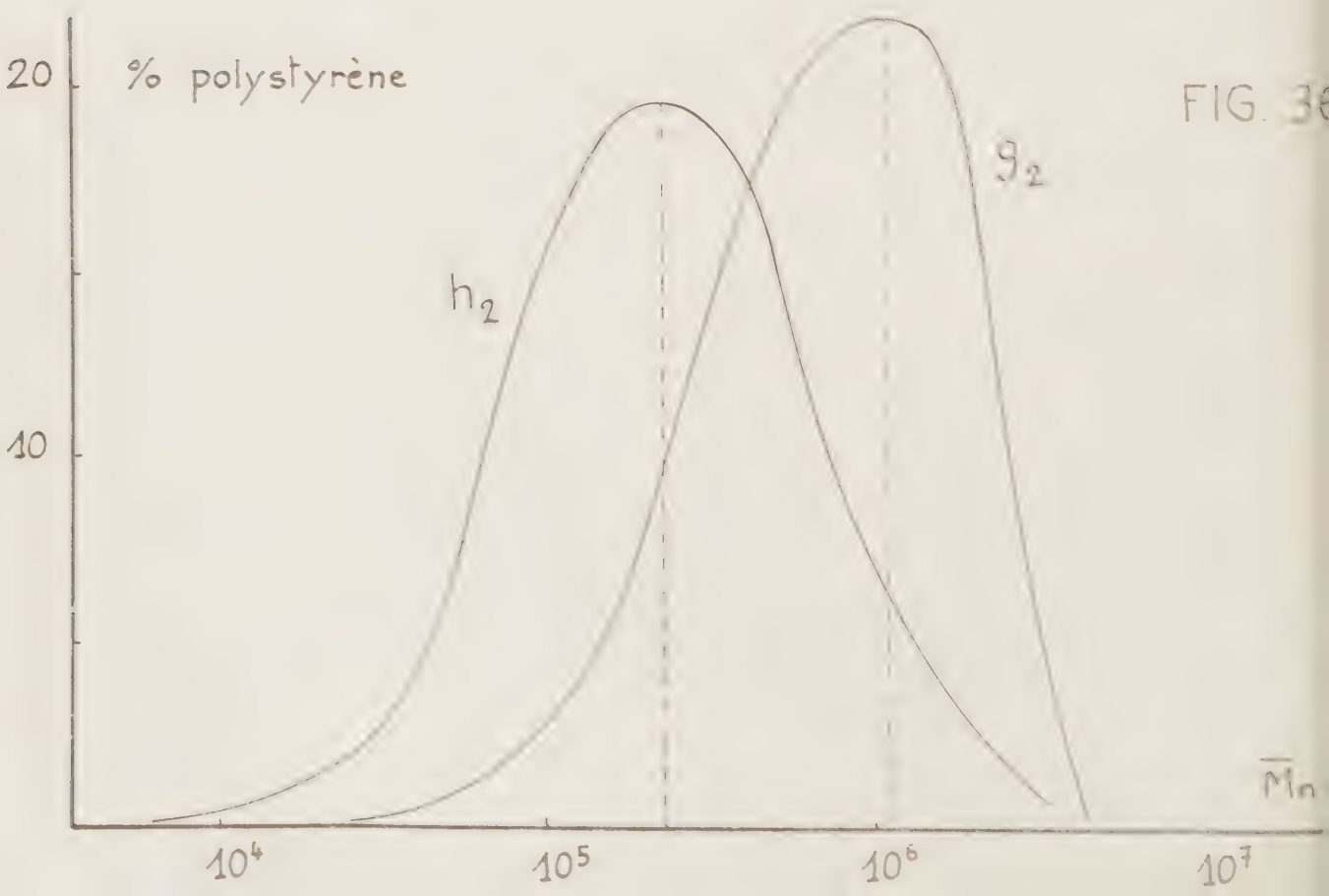


FIG. 36

Les masses moléculaires de l'homopolymère snnt légèrement plus faibles que celles du greffon.

Les abscisses correspondant aux maxima des courbes sont des valeurs caractéristiques des produits non fractionnés.

Si C_1, C_2 ....C_i sont les poids de polystyrène dans les fractions 1,2 i

M_1, M_2 ....M_i les masses moléculaires de ces fractions,

$\overline{Mn}$ est égal à :

$$\overline{Mn} = \frac{C_1 + C_2 + \ldots\ldots C_i}{\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \ldots \frac{C_i}{M_i}} = \frac{\Sigma C_i}{\Sigma \frac{C_i}{M_i}}$$

Nous lisons sur la figure 35 :

h_1	$\overline{Mn}$ = 370.000	$\overline{Mv}$ = 420.000
g_1	$\overline{Mn}$ = 640.000	$\overline{Mv}$ = 700.000

Les valeurs de $\overline{Mn}$ sont légèrement plus faibles que celles de $\overline{Mv}$ déterminées par viscosimétrie dans le benzène, ce qui est en accord avec la théorie (66).

Dans le cas du greffage sans ozone (figure 36), les deux courbes h_2 et g_2 sont nettement plus séparées. L'homopolymère a une masse moléculaire plus faible que le greffon.

Pour les valeurs de $\overline{Mn}$ nous lisons :

h_2	$\overline{Mn}$ = 230.000	$\overline{Mv}$ = 240.000
g_2	$\overline{Mn}$ = 1.100.000	$\overline{Mv}$ = 1.500.00

./.

4.GREFFAGE DU POLYMETHACRYLATE DE METHYLE

4.1. Généralités

En opérant dans les mêmes conditions que pour le styrène, nous avons greffé du polyméthacrylate de méthyle sur de l'amidon ozonisé.

Avec l'amidon non ozonisé, nous n'avons observé aucune augmentation de poids.Contrairement au cas précédent, en absence de peroxydes, le greffage n'a pas lieu.

Le problème le plus délicat se rencontre au cours de l'extraction de l'homopolymère au benzène dans le soxhlet.En effet,le copolymère gonfle énormément en présence de benzène chaud, il occupe environ 5 fois son volume initial et forme une masse visqueuse qui ne laisse que difficilement passer le solvant.L'extraction de l'homopolymère devient donc très difficile dans ces conditions.

Toutefois, nous avons tourné cette difficulté en n'engageant que très peu de produit dans la cartouche de l'extracteur et en augmentant les durées d'extraction.

En général, nous n'avons pas dépassé 2 g de produit et l'extraction a été maintenue durant 5 jours.

4.2. Produits préparés

Nous n'avons pas examiné en détail, comme nous l'avons fait pour le styrène, l'influence des différents paramètres.Bien qu'une étude comparative serait très intéressante, nous nous sommes limités à la préparation d'une série de produits greffés ayant des caractéristiques bien définies. Dans les tableaux 30 et 31, nous avons marqué les caractéristiques de ces produits.Dans chaque essai, nous avons engagé 20 cm3 de méthacrylate de méthyle.

Dans la première série (T 30), nous avons fait varier la durée de greffage, nous obtenons ainsi des greffons de tailles différentes.

./.

La deuxième série correspond à des durées d'ozonisation variables, les produits obtenus se distinguent par une dégradation plus ou moins poussée du support amylacé.

Dans l'ensemble, pour un taux de peroxydes identique, nous obtenons sensiblement les mêmes pourcentages de greffage et les mêmes DP des greffons que lors du greffage du polystyrène.

T 30 - INFLUENCE DE LA DUREE DU GREFFAGE

Fécule ozonisée 2 h, à 3,3 % - Greffage à 80°C, Th = 72 %				
Référence	Durée du greffage en h	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$
M_1	1	37,5	113.300	0,8
M_2	5	48,0	314.000	0,5
M_3	9	51,5	428.000	0,4
M_4	16	55,5	680.000	0,3
M_5	24	61,5	930.000	0,3

T 31 - INFLUENCE DE LA DUREE D'OZONISATION

Fécule ozonisée à 3,3 % - Greffage à 80°C, Th=72 %, 24 h				
Référence	Durée d'ozonisation en h	P.G.	$\overline{Mn}$	$F.10^3$
M_6	0,25	29	1.154.000	0,06
M_7	1	45	970.000	0,14
M_5	2	61,5	930.000	0,30
M_8	5	48	701.500	0,35
M_9	9	41	300.500	0,40

./.

VI. PROPRIETES DES COPOLYMERES OBTENUS

1. INTRODUCTION

L'industrie textile exige des quantités de plus en plus importantes de produits d'encollage. Il est en effet impossible, en général, de tisser des fils sans les encoller car ils ne peuvent supporter, ni les frottements, ni les tractions que leur fait subir le tissage.

Les produits d'encollage les plus couramment utilisés sont encore à l'heure actuelle des dérivés amylacés solubilisés par cuisson ou modifiés chimiquement par oxydation.

Une fois le tissage effectué, il faut bien sûr, éliminer de nouveau le produit d'encollage. Cette opération, appelée désencollage, se fait par lavage à l'eau, éventuellement en présence d'agents solubilisants tels que le bromite, les enzymes ou les lessives alcalines.

Il va de soi, que cette opération d'encollage-désencollage augmente considérablement le prix de revient du tissu. Elle nécessite entre autre, une importante quantité d'eau et d'autre part, les produits de désencollage déversés dans les cours d'eau y subissent une fermentation nécessitant de l'oxygène pris aux dépens de la faune et de la flore aquatiques.

Différentes solutions ont été tentées pour réduire autant que possible ces inconvénients. Il semble qu'à l'heure actuelle la solution idéale serait un produit d'encollage très bon marché, soluble dans des solvants organiques de préference ininflammables non toxiques et ayant une chaleur de vaporisation assez faible.

Le désencollage pourrait alors se faire par simple passage du tissu dans le solvant. Celui-ci pourrait reservir à une nouvelle opération d'encollage.

C'est dans cette optique, que nous avons entrepris la fabrication de produits greffés, préparés au cours de notre travail.

./.

2. COPOLYMERE AMIDON-POLYSTYRENE

2.1. Solubilité du copolymère

Le copolymère amidon-polystyrène est insoluble dans tous les solvants que nous avons essayés. Même à chaud dans la pyridine, le T.H.F. ou la D.M.F. nous n'avons pas réussi à le faire passer en solution. Dans le DMSO, à l'ébullition, il passe en solution, cependant dès que la température baisse légèrement, il reprécipite à nou eau.

2.2. Dérivé carbanilé du copolymère

L'isocyanate de phényle φ-N=C=O peut réagir avec les fonctions alcooliques libres de l'amidon pour donner un carbanilate. Avec l'amidon natif, on obtient le dérivé trisubstitué(67,68).

Nous avons essayé de préparer le dérivé carbanilé avec le copolymère amidon-polystyrène. En milieu pyridine anhydre, entre 80 et 90°C avec un excès d'isocyanate de phényle, le produit passe entièrement en solution dans le milieu réactionnel après 1 à 2jours de transformation (voir méthode de préparation en annexe).

Le carbanilate est insoluble dans l'eau et le méthanol mais soluble dans le dioxane, le THF, la pyridine.

Le rendement de la préparation est d'autant plus élevé que l'amidon a été plus ozonisé. Avec la fécule native (Do), le rendement en tricarbanilate est mauvais et inférieur à 40 %, cependant, avec des produits ozonisés 6 h, il atteint plus de 80 % (Eo$_6$).

Les dérivés carbanilés ont été préparés avec les copolymères ayant les caractéristiques indiquées dans le tableau 32.

Dans la dernière colonne, nous avons indiqué les viscosités intrinsèques des dérivés. Celles-ci ont été déterminées dans le dioxane à 25°C à l'aide d'un viscosimètre du type UBBELOHDE.

./.

T 32 - DERIVES CARBANILES

Référence	Durée d'ozonisation en h, (conc. de l'amidon = 3,3 %)	Greffons de polystyrène			Dérivé carbanilé (η) ml/g
		P.G.	$\overline{Mn}$	$Fx10^3$	
Co	2	0	0	0	14
C_1	2	29	232.000	0,28	33
C_2	2	38,5	378.000	0,27	77
C_3	2	52,5	525.000	0,34	90
C_4	2	56	631.000	0,33	109
C_5	2	57	725.000	0,33	120
Do	0	0	0	0	
Eo	6	26	603.000	0,87	81

2.3. Caractérisation rhéologique des dérivés carbanilés

La caractérisation rhéologique des dérivés carbanilés dissous dans le dioxane a été effectuée à 30°C dans le rhéomètre à cylindres coaxiaux dont le rapport des rayons $\frac{R}{r}$ est égal à 1,058.

Nous avons remarqué qu'à la concentration de 3,3 % en produit sec, le comportement rhéologique des copolymères était décrit de façon très satisfaisante par la relation :

$$\log \tau = a \log D + \log K$$

Sur la figure 37, nous avons représenté les rhéogrammes des produits cités dans le tableau 32.

./.

2.3.1. Influence du DP des greffons

Dans la série de produits Co à C_5, nous avons fait varier uniquement la longueur des greffons de polystyrène.

La variation de la taille des macromolécules greffées qui en résulte se traduit du point de vue rhéologique par une variation de K et de a.

Nous n'avons pas trouvé de relation simple entre "a" et K. Cependant, on remarque que, quand le DP des greffons augmente,

K augmente,

"a" diminue

La pente "a" des droites a pu être reliée à la masse moléculaire des greffons par une relation linéaire de la forme :

$$a = \alpha \overline{Mn} + a_o \qquad \text{(figure 38)}$$

2.3.2. Influence du support amylacé

Il est très difficle d'interpréter et de comparer les rhéogrammes quand les durées d'ozonisation des supports amylacés ne sont pas identiques. Néanmoins, quand les DP des greffons sont semblables on peut tout de même tirer des conclusions quant à l'influence du support amylacé. Tel est le cas par exemple des produits C_4 et Eo d'une part, Co et Do d'autre part.

Quand la dégradation du support amylacé augmente, on constate expérimentalement que :

"a" augmente

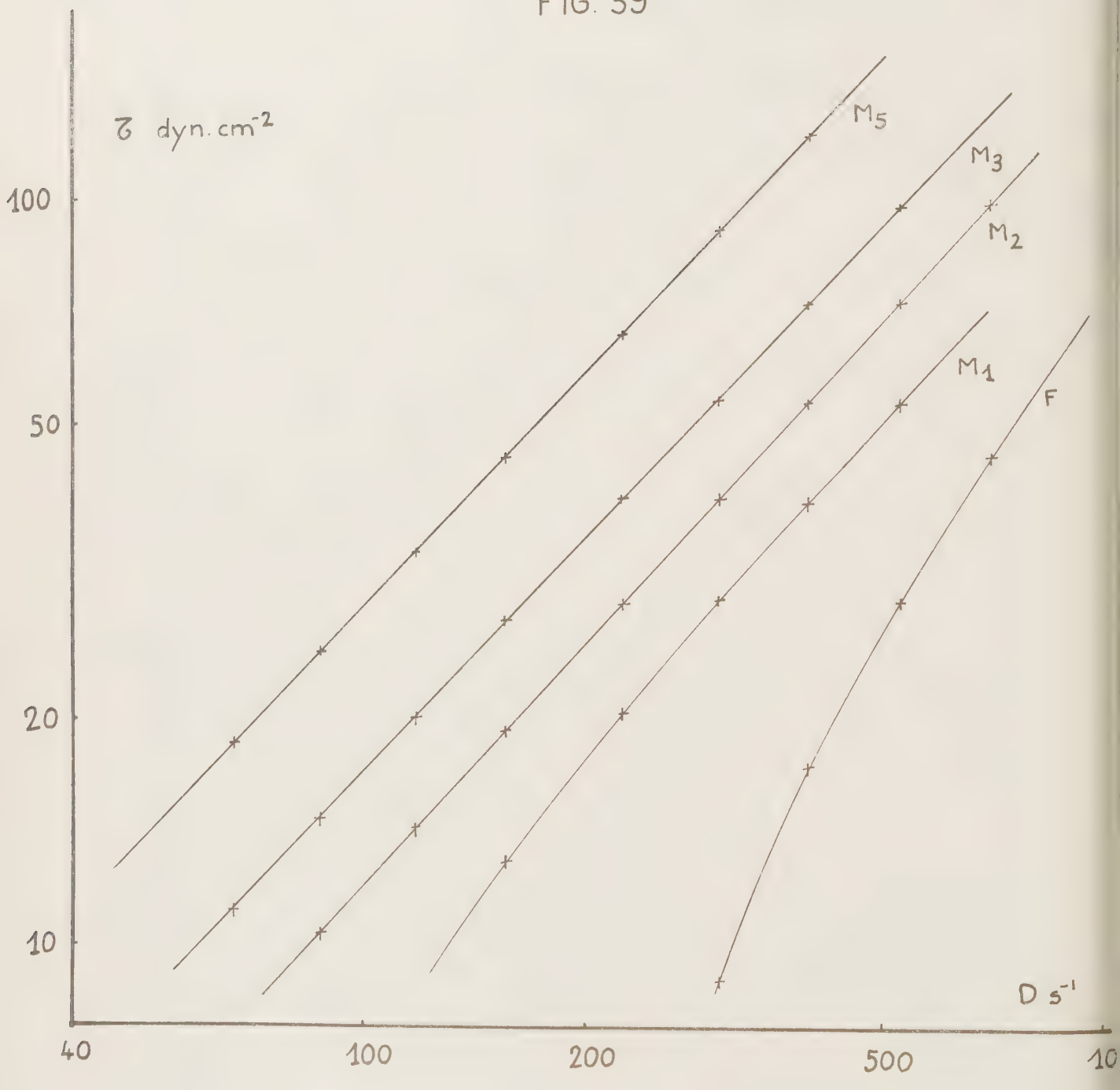
K diminue

./.

influence du DP des greffons

(polyméthacrylate de mét

FIG. 39



Contrairement à ce qui se passait précédemment,dans le cas de greffage au méthacrylate de méthyle et en solution de DMSO, on a pour les greffons une solvatation plus importante que pour le support amylacé.

C'est donc bien par greffage que la solubilisation de l'amidon dans les solvants peut être atteinte.

./.

VII. CONCLUSIONS GENERALES

1.OZONISATION

Au cours de ce travail, nous avons pu montrer que l'oxydation de l'amidon par l'ozone gazeux conduit à un oxyamidon d'un type semblable à celui obtenu après traitement à l'hypochlorite de sodium.

1.1. Bien que la position la plus sensible à l'oxydation soit celle en C_6, on peut remarquer que le cycle glucosidique de l'amidon est beaucoup plus fragile que celui de la cellulose puisqu'il peut s'ouvrir :

- en 2-3 pour donner des acides libres,
- en 2-5 pour former une fonction ester.

Outre les fonctions carboxyliques, il apparaît également :

- des fonctions cétones en 2 et 3,
- des fonctions aldéhydes 2, 3 et 6,
- des fonctions peroxydes.

Les taux d'aldéhydes et de peroxydes sont pratiquement égaux et beaucoup plus faibles que le taux de cétone.

1.2. Il semble que le schéma d'ozonisation proposé par RAUCH (43), dans le cas de la cellulose, soit également vérifié pour l'amidon. A savoir :

$$\text{Alcool} \xrightarrow{O_3} \text{hydroperoxyde} \xrightarrow{H_2O} \text{aldéhydes} + H_2O_2$$

$$\downarrow O_3$$

acide

./.

La décomposition des peroxydes en aldéhydes est accélérée par la présence d'eau. Il en résulte que l'ozonisation de l'amidon en suspension aqueuse est relativement peu propice à l'obtention de peroxydes.

1.3. L'action de l'ozone se manifeste également par une dépolymérisation importante de la macromolécule d'amidon.

1.4. Nous avons montré que l'eau jouait un rôle extrêmement important sur l'action de l'ozone. Suivant la concentration en eau, nous avons distingué 3 zones différentes :

- de 0 à 35 % d'eau : dans cette zone, le grain d'amidon gonfle de plus en plus en absorbant l'eau, sans qu'il y ait d'eau liquide et facilite ainsi à l'ozone la pénétration à l'intérieur.L'oxydation augmente avec la concentration en eau.

- de 35 à 60 % d'eau : les grains d'amidon sont saturés d'eau et l'excédent d'eau reste sous forme de liquide interstitiel entre les grains : l'ensemble forme une structure compacte où l'ozone ne peut plus pénétrer.L'oxydation diminue au fur et à mesure que cette structure s'étend à l'ensemble de l'échantillon.

- de 60 à 100 % d'eau : quand la dilution augmente, l'édifice compacte se disloque progressivement et l'attaque devient de plus en plus importante.Dans cette zone, le grain subit une érosion très marquée et les produits de dégradation passent en solution.

./.

1.5. En modifiant l'appareil nécessaire au dosage des acides par la méthode d'échange de FLEURY-SCHNEIDER (33), nous avons montré que son utilisation était parfaitement valable pour le dosage des acides sur l'amidon.

1.6. Nous avons d'autre part, mis au point une méthode originale de dosage des peroxydes d'amidon.

2. GREFFAGE

2.1. L'activation de l'amidon par l'ozone nous a permis de greffer du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle.

Les greffons sont d'autant plus nombreux que le taux de peroxydes sur l'amidon est plus élevé. Ils sont d'autant plus courts que l'amidon a été plus dégradé (fortes durées d'ozonisation).Le DP de l'homopolymère est légèrement plus faible que celui des greffons.

2.2. L'amidon natif, non activé par l'ozone, se prête également au greffage du polystyrène ; mais le taux de greffage est nettement inférieur à celui observé dans le cas précédent.

Les greffons sont moins nombreux mais beaucoup plus grands que sur le copolymère fécule ozonisée-polystyrène. Le DP de l'homopolymère est cette fois-ci beaucoup plus faible que celui des greffons.

2.3. En ajoutant un agent de transfert au milieu réactionnel pendant le greffage, nous avons obtenu des greffons très courts (DP $\leq$ 150).

./.

2.4. Nous avons également décrit une méthode basée sur l'examen des spectres IR, qui nous a permis d'affirmer que les produits que nous avons préparés sont effectivement greffés.

Il est donc possible de greffer à volonté du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle à taux de greffage variés et à nombre et longueur de greffons différents.

Evidemment, ce travail aurait pu être complété par l'étude plus approfondie de l'influence de la température d'ozonisation ; toutefois, pour des raisons pratiques, nous avons maintenu la température de travail à 25°C.De même, l'examen de l'influence d'autres conditions d'ozonisation (présence de CCl_4, pH variés) pourrait amener un complément intéressant à cette étude.

o-o-o-o-o

A N N E X E

VIII. METHODES EXPERIMENTALES

1. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN EAU DE LA FECULE

La méthode utilisée correspond à la norme AFNOR NF V03-602.

On introduit environ 5 g de fécule dans une capsule en aluminium tarée. Après pesée, ces capsules sont placées pendant 1 h 30 dans une étuve maintenue à 130-133°C.

Afin d'assurer une bonne répartition de la température et pour éviter que les échantillons n'échangent leur eau en cours de séchage, cette étude (marque Chopin-Levallois) est constituée d'une série d'alvéoles indépendantes creusées dans un bloc d'aluminium.

Après séchage, et refroidissement au dessicateur sur silicagel, les capsules sont pesées à nouveau.

La concentration en eau est égale au rapport :

$$\frac{\text{poids d'eau}}{\text{poids de fécule humide}} \times 100$$

2. VISCOSITE INTRINSEQUE

On pèse environ 0,3 g d'amidon ou d'oxyamidon dans un ballon jaugé de 50 ml. On complète à 50,0 cm3 par l'hydroxyde de sodium 0,5 N et on ajoute à la dispersion des billes de verre de façon à amener le liquide à la hauteur du bouchon pour éviter l'oxydation à l'air.

Les viscosités réduites ont été déterminées à 20°C ± 0,1°C pour 3 concentrations, par dilutions successives de la solution mère. Par extrapolation graphique de $\frac{\eta sp}{C}$ en fonction de ηsp, on obtient (η) (52).

./.

3. INDICE DE FERRICYANURE

Nous avons suivi la méthode de KERR (69).

3.1. Solutions utilisées

Solution I : 16,5 g de ferricyanure de potassium R.P. et 22g de carbonate de sodium anhydre dans un litre d'eau.

Solution II : 200 cm3 d'acide acétique glacial,70 g de chlorure de potassium R.P. et 20 g de sulfate de zinc heptahydraté dans un litre d'eau.

Solution III : 20 g d'iodure de potassium dans 100 ml d'eau

Solution IV : thiosulfate N/20.

3.2. Conduite du dosage

On pèse environ 0,25 g d'amidon dans une fiole conique et on y ajoute 25 cm3 d'eau.

On disperse l'amidon au bain-marie bouillant (environ 5 à 15 mn) puis on refroidit.

On ajoute 25 cm^3de solution I à la pipette, puis on chauffe pendant 15 mn exactement au bain-marie bouillant.On refroidit rapidement sous courant d'eau, puis on ajoute 60cm3 de la solution II et on agite. Après dégagement complet du gaz carbonique, on ajoute 20cm3 de la solution III puis on dose l'iode libéré par le thiosulfate.

Soit a le nombre de cm3 de thiosulfate de facteur f nécessaire pour un essai à blanc, b cm3 pour un essai en présence de p grammes d'oxyamidon.

./.

L'indice de ferricyanure i est égal à la quantité de thiosulfate N/20 nécessaire pour un gramme de produit

$$i = \frac{(a - b) f}{p}$$

4. DOSAGE DES PEROXYDES

Etant donné que les peroxydes sont instables, il est nécessaire pour les doser, de fixer rigoureusement les conditions opératoires et d'opérer très vite.

L'amidon fraîchement ozonisé est recueilli dans un ballon de 500 ml. On y ajoute 50 cm3 d'acide sulfurique 2N, 30 cm3 de KI (à 20 g/l) et une pincée de molybdate d'ammonium. On agite sur le vibreur en présence de quelques billes de verre durant 15 mn.

Puis on ramène le pH à 8 en ajoutant lentement $NaHCO_3$ solide.

On ajoute 15 cm3 de solution d'arsénite de sodium N/10 et on agite jusqu'à disparition totale de la couleur brune (environ 15 à 20 mn).

Après filtration et lavage à l'eau, on recueille le filtrat et on y dose l'excès d'arsénite par l'iode N/100 en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon.

Si x est le nombre de cm3 de solution d'iode N/100 ajouté

f_I le facteur de cette solution

f_{As} le facteur de la solution d'arsénite N/10

p le poids sec d'oxyamidon de l'échantillon en g

le taux de peroxydes en milliéquivalents pour 100 g de produit sec est donné par :

$$y = \left(\frac{15\, f_{As}}{f_I} - x\right) \frac{f_I}{2p}$$

./.

5. DOSAGE DES FONCTIONS ACIDES

5.1. Acidité libre

5.1.1. Méthode d'échange

Nous avons modifié la méthode de FLEURY-SCHNEIDER (33).

Les solutions utilisées sont les suivantes :

I HCl 0,1 N (environ)

II NaCl 0,1 N + $NaHCO_3$ 0,005 N (pH 8,2)

III HCl 0,01 N

On place environ 1 g de fécule dans le verre fritté D (voir figure 40). On y ajoute un peu d'eau échangée afin d'obtenir après décantation un dépôt uniforme et régulier ; il faut laisser continuellement 1 à 2 mm de liquide au-dessus de la fécule.

Tous les liquides sont ensuite introduits par l'ampoule A fixée sur le verre fritté à l'aide du bouchon en caoutchouc C. Au moyen des robinets B et E on peut régler le débit de telle sorte que le niveau reste toujours constant au-dessus de la fécule.

On lave par 50 cm3 de solution I(durée d'écoulement environ 15 mn) afin de libérer les acides salifiés.

Puis on lave par 50 cm3 d'eau distillée pour éliminer l'acide précédemment introduit, l'éluat doit présenter une réaction neutre au papier pH après cette opération.

On fait ensuite passer 50 cm3 de la solution II.On recueille à la sortie F la solution dans un ballon jaugé de 100 ml.Cet échange doit se faire très lentement durant 30 mn environ.

On lave la fécule par de l'eau distillée jusqu'à ce que le volume recueilli dans le ballon soit de 100 cm3 exactement.

./.

DOSAGE DE L'ACIDITE LIBRE

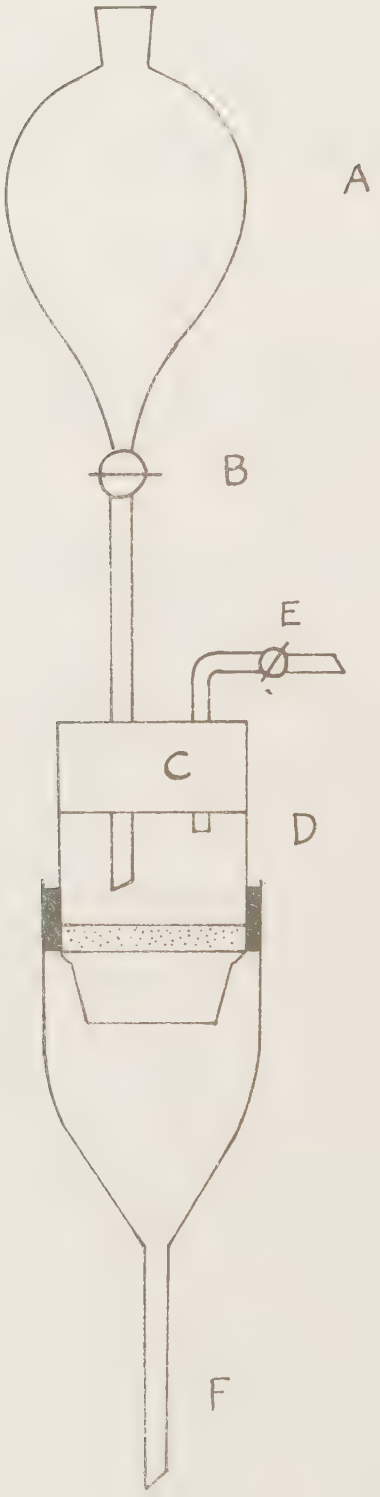


FIG. 40

On dose ensuite 50 cm3 de cette solution par HCl N/100 en présence de rouge de méthyle. Au premier virage, on chasse CO_2 par ébullition et on termine le dosage.

Si l'on pose :

p : poids de l'échantillon en g

a : nombre de cm3 HCl N/100 consommé par 25 cm3 de la solution

b : nombre de cm3 HCl N/100 consommé pa les 50 cm3 de filtrat pipetés,

le nombre de milliéquivalents COOH par 100 g de fécule est donné par :

$$Y = \frac{2\,(a - b)}{p}$$

5.1.2. Méthode iodométrique (35)

Nous avons préparé les solutions suivantes :

I 50 g NaCl + 21,4 g KIO_3 + 83 g KI pour 1 litre d'eau

II thiosulfate N/10

III solution d'iodure de potassium N/20.

On disperse 0,4 g d'amidon dans 50 cm3 d'eau et on y ajoute 50 cm3 de la solution I et 15 cm3 de la solution II. On agite puis on laisse reposer durant 1 heure. L'excès de thiosulfate est dosé en retour par une solution d'iode N/20.

Si l'on pose :

a : nombre de cm3 d'iode N/20 nécessaire pour oxyder 15 cm3 de thiosulfate N/10

y : nombre de cm3 d'iode N/20 nécessaire au dosage

f_I et f_s : les facteurs de normalité de l'iode et du thiosulfate respectivement

/1.

p : poids de l'échantillon en g

le nombre de milliéquivalents de COOH par 100 g de fécule est donné par :

$$x = \frac{5\ (a - y)\ f_I}{p\quad f_s}$$

5.2. Acides uroniques (38)

On introduit environ 1 g d'amidon dans le ballon B (voir figure 41) et on ajoute 100 cm3 d'HCl 12 % à l'aide de l'ampoule montée sur le ballon.

L'absorbeur D étant vide on chasse le gaz carbonique contenu dans l'appareil à l'aide d'un courant d'azote (débit : environ 1 bulle par seconde au compte-bulles)pendant 30 mn.Puis on introduit dans l'absorbeur 10 cm3 d'hydroxyde de sodium N/10, quelques gouttes de phénolphtaléine et la quantité d'eau nécessaire pour avoir un niveau convenable au fond sans engorgement en haut. On porte le ballon B à l'ébullition, on maintient le chauffage durant 7 heures.A la fin on titre lentement en retour dans l'absorbeur même, le courant d'azote étant maintenu pour assurer le mélange des réactifs.

La teneur en milliéquivalents de groupes acides uroniques par 100 g de produit est donné par :

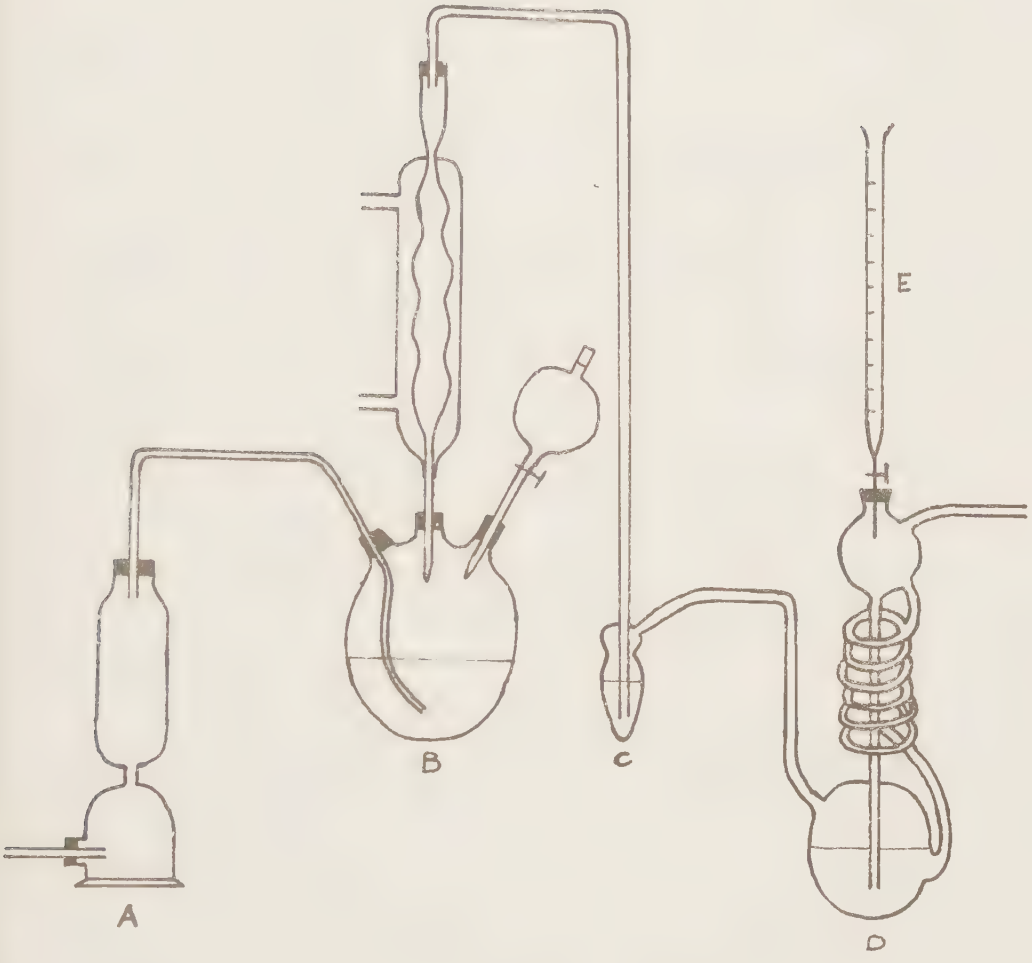
$$x = \frac{(b - a)\ 10\ f}{p}$$

avec a = la quantité de HCl N/10 (en cm3) nécessaire
b = la quantité de HCl N/10 pour un essai à blanc
p = le poids de l'échantillon
f = facteur de normalité de NaOH

./.

DOSAGE DES COOH URONIQUES

FIG. 41



A-. Tour à KOH

B-. Ballon de réaction

C-. Compte-bulle (avec $AgNO_3$)

D-. Absorbeur

E-. Burette à HCl N/10

5.3. Acidité totale (39)

0,5 g d'oxyamidon sont traités par 10 cm3 de NaOH N mesurés exactement. On ajoute 40 cm3 d'eau et on agite le mélange en flacon fermé durant 5 h. On titre NaOH restant en retour par HCl N/10 au pH-mètre sous courant d'azote. On titre jusqu'à pH 5,6 et on fait un dosage sur un essai à blanc dans les mêmes conditions.

La teneur en milliéquivalents d'acides par 100 g de produit est donnée par :

$$x = \frac{(b - a)\ 10}{p}$$

avec a : la quantité de HCl N/10 nécessaire pour le dosage en retour de l'essai

b : la quantité de HCl N/10 nécessaire pour le témoin

p : le poids de l'échantillon en g.

6. DOSAGE DES FONCTIONS CARBONYLES

6.1. Cétones + aldéhydes (36)

L'ensemble des fonctions carbonyles a été dosé par la méthode à l'hydroxylamine après salification des groupes COOH. Cette salification peut se faire dans l'appareil nécessaire au dosage des acides par la méthode de FLEURY.

2 g d'oxyamidon échangé et sec sont introduits dans un ballon de 100 ml. Dans un deuxième ballon on pipette 50 cm3 de solution d'hydroxylamine contenant 50 g de NH_2OH,HCl + 120 cm3 de NaOH par litre. Les 2 ballons sont reliés par un coude muni d'un robinet permettant de faire le vide. La solution doit être dégazée durant 5 mn. Puis on fait passer la solution sur l'échantillon en tournant l'ensemble de 90°. On agite durant 2 h dans un thermostat à 50°C.

./.

On dose ensuite la solution par HCl N/10 à l'aide du pH-mètre Le point d'équivalence est voisin du pH 3,2.

On fait également un essai à blanc en opérant de la même façon.

On pose :

a : nombre de cm3 de HCl N/10 nécessaire pour le témoin

b : nombre de cm3 de HCl N/10 nécessaire pour l'échantillon

p : poids de l'échantillon en g

Le taux de groupes carbonyles en milliéquivalents pour 100 g de fécule est donné par :

$$x = \frac{(a - b) \, 10}{p}$$

6.2. Aldéhydes

Les groupes aldéhydes ont été oxydés en acides en utilisant le chlorite de sodium.

0,8 g d'oxyamidon sont agités pendant 3 h avec 50 cm3 d'une solution renfermant 10 g $NaClO_2$ et 300 cm3 CH_3COOH par litre. Puis on dilue avec 200 cm3 d'alcool et on laisse reposer durant 2 jours ; on essore sur buchner et on lave le produit avec de l'alcool.

Les acides sont ensuite dosés par l'une des méthodes précédentes. Par différence avec le résultat obtenu sans traitement au chlorite, on obtient le taux d'aldéhydes;

7. HYDROLYSE DU COPOLYMERE AMIDON-POLYSTYRENE

On traite 1 g de copolymère à 50°C pendant 1 jour par un mélange de 100 cm3 de CH_3COOH glacial, 100 cm3 de C_6H_6 et 25 cm3 de H_2SO_4 à 72 %.

./.

Le produit est agité continuellement et le benzène, séparé par décantation, est versé goutte à goutte dans du méthanol pour précipiter le polystyrène.Ce dernier est lavé au méthanol et séché à 50°C.

8.HYDROLYSE DU COPOLYMERE AMIDON-POLYMETHACRYLATE DE METHYLE

2 g du copolymère sont traités par 250 cm3 HCl 1N à reflux durant 2 jours.Le produit solide est ensuite récupéré par filtration, on le lave au méthanol puis on le dissout dans du benzène; après précipitation de cette solution dans le méthanol, on recueille le polyméthacrylate et on le sèche à 60°C au dessicateur.

9.PREPRATION DU DERIVE CARBANILE DU COPOLYMERE FECULE-POLYSTYRENE

Environ 4 g de copolymère sont séchés sous vide en présence de P_2O_5 durant 1 journée.

On introduit ce produit dans un ballon à 3 cols et on y ajoute 160 cm3 de pyridine fraîchement distillée.La pyridine à un double rôle à jouer : elle sert de catalyseur à la réaction et elle dissout le dérivé formé.

Le ballon est surmonté d'une courte colonne à distiller suivie d'un réfrigérant horizontal.D'autre part, une ampoule à brome permet d'introduire l'isocyanate de phényle et un thermomètre plongeant dans le ballon nous indique la température de la solution.

On chauffe rapidement jusqu'à atteindre la température d'ébullition de la pyridine (115,5°C).A ce moment là, toute l'eau qui, éventuellement aurait encore pu se trouver à l'intérieur est éliminée sous forme d'azéotrope eau-pyridine à 97°C.

Puis on baisse la température à 80-90°C et on ajoute 12 cm3 d'isocyanate de phényle.On laisse réagir à cette température durant 30 h. On ajoute encore 4 cm3 d'isocyanate tout en continuant de chauffer durant 40 h.

./.

Après avoir refroidi la solution (couleur brune) on la verse goutte à goutte dans 4 litres de méthanol tout en agitant.On filtre le précipité et on le lave au méthanol chaud et à l'eau.On sèche le produit au dessicateur à 60°C.

Le dérive est purifié dans le dioxane.On le reprécipite dans l'eau (4 litres).On le sèche et on peut le conserver au dessicateur en présence de P_2O_5.

BIBLIOGRAPHIE

1. S.N. USHAKOV, Copolymerization of unsaturated cellulose derivatives. Fiz.-Mat.Nauk, 1943, 1, 35.
2. E.J. JONES, L.B. MORGAN, J.F.L. ROBERTS and S.M. TODD, Brit.Pat. 1954, 715,194.
3. E.F. DEGERING, in "Starch and its Derivatives", J.A. RADLEY, ed., J.WILEY and Sons, Academic Press Inc., New York, N.Y., 3 rd Ed., 1954, 1, 355.
4. J.M. NEWTON and G.T. PECKHAM, in "Chemistry and Industry of Starch" R.W.KERR, ed., Academic Press Inc., New York, N.Y., 1950, 342.
5. N.UCHINO and R.L. WHISTLER, Cereal Chem. 1962, 39, 477.
6. T.R. INGLE and R.L. WHISTLER, Abstr.Papers, J.Amer.Chem.Soc.1963,144,7D.
7. C.D. SZYMANSKI, J.appl.Polymer Sci., 1964, 8, 1597.
8. H.SINGH, R.T. THAMPY et V.B. CHIPALKATTI, J.Polymer Sci. 1965, A3,4289.
9. C.E. BROCKWAY et K.B. MOSER, J.Polymer Sci., 1963, A1, 1025.
10. A.E. STALEY (Manufg.Co) Brit. 869,501, May 31, 1961.
11. G.MINO, S. KAIZERMAN et E.RASMUSSEN, J.Polymer Sci.,1959, 38,393.
12. G.MINO, et S. KAIZERMAN, Ger. 1,082,408, May 25, 1960 (C1.39c).
13. G.F. FANTA, R.C. BURR, C.R. RUSSEL et C.E. RIST, J.Amer.Chem.Soc. Abstr.Papers,1965,149,23.
14. G.F. FANTA, J.Appl.Polymer Sci.,1966,10,929.
15. Z. REYES, C.E.RIST et C.R.RUSSEL,J.Polymer Sci.,1966, A1, 4,1031.
16. G.F. FANTA, J.Polymer Sci., 1966, B4, 10,765.
17. R.A. WALLACE et D.J. YOUNG, J.Polymer Sci., 1966, A1, 4,1179.
18. A.N. WRIGHLEY et J. SICILIANO, Ind.Chem. AIC, 1950,7,266
19. C.E. BROCKWAY, J.polymer Sci., 1965, A, 3,1031.
20. V.A.KARGIN, P.V. KOSLOV, N.A. PLATE et I.I. KONOREVA,Vysokomolek. Soedin.,1959, 1, 114.
21. V.A.KARGIN, N.A. PLATE et E.P. REBINDER, Vysokomolek.Soedin,1959,1,1547.
22 V.P.SOLOMKO, I.O. USKOV et A.O. GALINA,Visn.Kiivs'k Univ.,1962,5,Ser.Fiz. Khim.2,106-10.
23. V.P.SOLOMKO et I.O. USKOV, Visn. Kiivs'k Univ.1962, 5, Ser.Fiz.Khim. 2, 111-16.
24. S.KIMURA, T.TAKITANI et N.IMOTO, Bull.Chem.Soc.Jap.1962,35,2012.

./.

25. A.MISHINA, Mem. Inst. Sci. and Ind.Res. Osaka Univ. 1961, 18,93-7.

26. A.MISHINA, Z. NIKUNI, Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1963, 37(1),46-48.

27. A. MISHINA, Z. NIKUNI, Nippon Nogei Kagaku Kaishi, 1964, 38, 372.

28. R.L. WALRATH, Z. REYES et C.R. RUSSEL, Advan.Chem. Ser.,1962,34,87.

29. W.F. WATSON, Trans.Inst. Rubber Ind.,1959, 34, 237.

30. R.J. CERESA, Polymer, 1961, 2, 216.

31. Bulletin de Documentation de la Firme OZONAIR.

32. G.CHARLOT, Les Méthodes de la Chimie Analytique - Analyse Quantitative Minérale - 4e édition - p.828.

33. J.P. FLEURY et E.SCHNEIDER, Bull.I.T.F. 1958, 75,43.

34. C.C. UNRUH, P.A. Mc GEE, W.F. FOWLER et W.O. KENYON,J.Am.Chem.Soc. 1947, 69,349.

35. K.G.GOSH et K.J. BALAKRISHNA, J.Sci. Ind.Res. (India) 1962,21 B,194-5.

36. E.GLADDING et C.PURVES, Paper Trade J., 1943, 116,26.

37. J.F. LAFAYE, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Grenoble,1966 A.O.CNRS, N°1136.

38. K.U. LEFEVRE et B.TOLLENS, Ber.1907, 40,4513.

39. G.BENIER, Thèse : "Nature des Amidons oxydés au bioxyde de chlore et au chlorite acide" Paris (1954).

40. L.LAMBTT, C.FULLER et N.GOLDENBERG, J.Soc.Chem.Ind. 1947,66,68.

41. KANTOUCH A., Contribution à l'Etude de l'Oxydation de l'Alcali-Cellulose par l'Oxygène.Thèse présentée le 3 mars 1961 à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

42. I. SLAVIK M.PASTEKA, M. KUCEROVA, Svensk Papperstidning 7, April 1967,229.

43. C.RAUCH, Thèse de Docteur Ingénieur - Faculté des Sciences de Strasbourg 26 mai 1967.

44. C.HARRIES, Ann.Chem., 1910, 374, 288.

45. F.G. FISCHER, Ann.Chem., 1929, 476,233.

46. F.G. FISCHER, H.DULL et J.L. VOLZ, Ann.Chem.,1931,486,80.

47. J.P. ZIMMERMANN, Thèse de Docteur-Ingénieur "Contribution à l'Etude de la Réactivité des Bromites" -Faculté des Sciences de Strasbourg - 24 Janvier 1959.

48. C.DOREE and A.C. HEALY, J.Textile Inst.,1938, T 27, 29.

49. N.N. HELLMAN, E.H. MELVIN, J.Am.Chem.Soc. 1950, 72,5186.

50. N.N. HELLMAN, T.F. BOESCH, E.H. MELVIN,J.Am.Chem.Soc.1952,74,348.

51. P.LEBEL - Thèse de Docteur-Ingénieur "Nouvelle Méthode d'Obtention de Copolymères greffés et Caractérisation des Produits Obtenus" Faculté des Sciences de Paris - 28 mai 1957.

./.

52. R.A.SCHUTZ - Thèse de Docteur-Ingénieur "Contribution à l'Etude de l'Amidon" Faculté des Sciences de Strasbourg-28 Mai 1962.

53. R.A.SCHUTZ, Bull.I.T.F. sept.1962, 293-304.

54. Y.NEDONCHELLE - Thèse de Docteur-Ingénieur "Sur la Rhéologie des Solutions Concentrées de Carbohydrates Macromoléculaires " Faculté des Sciences de Strasbourg - 4 juillet 1968.

55. P.LEBEL, J.Polymer Sci. 1960, 48,477.

56. R.H. EWART, H.C. TINGEY, Styrene : its Polymers, Copolymers and Derivatives, BOUNDY et BOYER, Rheinhold, New York,1952,p.334.

57. T.G. FOX, J.B. KINSINGER, H.F. MASON and E.M. SCHUELE, Polymer,1962,3,82.

58. M.IMOTO, K.TAKEMOTO, M.KONDO, Makromol.Chem.1966,98,74-80.

59. M.IMOTO, K.TAKEMOTO, M.KONDO, Makromol.Chem.1967, 107,188-195

60. M.IMOTO, K.TAKEMOTO, H.SUTOH,Makromol.Chem.1967,110,31-36.

61. G.V.SCHULZ, E.HUSEMANN, Z.Phys.Chem.1936,B 34, 187.

62. F.R. MAYO, J.Amer.Chem.Soc.,1943,65,2324.

63. R.A.GREGG, F.R. MAYO, J.Amer.Chem.Soc.1953,75,3530.

64. VINCENDON M. - Thèse de doctorat de 3e cycle "Application de la R.M.N. à l'Etude des Copolymères greffés de la cellulose par irradiation" Université de Grenoble,25 juillet 1966.

65. J.J.WINDLE, Textile Res.J.,1962,32,963.

66. F.W. BILLMEYER,J.Polymer Sci.1965, C8,161-178.

67.W.BURCHARD et E.HUSEMANN, Makromol.Chem.1961,44/46,358.

68. J.SCHURZ, M.REBEK et SPORK, Makromol.Chem.1967,1,42-55.

69. R.W. KERR, Chemistry and Industrie of Starch,Second Edition,Academic Press,New York,1950,p.680.

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"La Chromatographie sur gel :
Application à l'étude des carbohydrates"

Strasbourg le 19.NOV.1968
Le Président du Jury;

signé :
A.MAILLARD

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 26 NOV.1968

Le Doyen

J.H.VIVIEN